



UFG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ÁLVARO FARIAS ARRUDA DA MATA

**Fixação química de CO₂ em epóxidos para a produção
de carbonatos cíclicos utilizando-se catalisadores
metaloporfirínicos**

GOIÂNIA

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Álvaro Farias Arruda Da Mata

3. Título do trabalho

Fixação química de CO₂ em epóxidos para a produção de carbonatos cíclicos utilizando-se catalisadores metaloporfirínicos

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Pavao Das Chagas, Professor do Magistério Superior**, em 12/06/2025, às 15:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Álvaro Farias Arruda Da Mata, Discente**, em 13/06/2025, às 09:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4679711** e o código CRC **A49A0746**.

ÁLVARO FARIAS ARRUDA DA MATA

**Fixação química de CO₂ em epóxidos para a produção
de carbonatos cíclicos utilizando-se catalisadores
metaloporfirínicos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas
Coorientadora: Prof^a. Dra. Dayse C. S. Martins

GOIÂNIA

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Mata, Álvaro Farias Arruda da

Fixação química de CO₂ em epóxidos para a produção de carbonatos cíclicos utilizando-se catalisadores metaloporfirínicos [manuscrito] / Álvaro Farias Arruda da Mata. - 2025.

IV, 161 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Pavão Das Chagas; co-orientadora Dra. Dayse Carvalho da Silva Martins.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2025.

Bibliografia. Anexos. Apêndice.

Inclui siglas, gráfico, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Dióxido de carbono. 2. Carbonatos cíclicos. 3. Metaloporfirínicos. 4. Epóxidos. 5. Catálise. I. Das Chagas, Rafael Pavão, orient. II. Título.

CDU 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº **183** da sessão de Defesa de Tese de **Álvaro Farias Arruda Da Mata** que confere o título de Doutor em **Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **27 (vinte e sete dias do mês de junho de 2024)**, a partir das **14h:00m**, no **Anfiteatro** do **I.Q - II**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada **"Desenvolvimento de Catalisadores Metaloporfirínicos para a Fixação Química de Dióxido de Carbono: Produção Eficiente de Carbonatos Cíclicos"**. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Prof. Dr. **Rafael Pavão Das Chagas** (IQ-UFG) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof.^a Dr.^a Cecília Maria Alves de Oliveira (CRTI-UFG), Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista (UFSCAR), Prof. Dr. Juvenal Carolino da Silva Filho (IQ-UFG), Prof. Dr. Fabiano Molinos de Andrade (IQ-UFG). Durante a arguição os membros da banca **fizeram** sugestão de alteração do título do **trabalho**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. **Rafael Pavão Das Chagas**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **27 (vinte e sete dias do mês de junho de 2024)**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Fixação química de CO₂ em epóxidos para a produção de carbonatos cíclicos utilizando-se catalisadores metaloporfirínicos



Documento assinado eletronicamente por **Juvenal Carolino Da Silva Filho**, **Professor do Magistério Superior**, em 28/06/2024, às 09:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cecilia Maria Alves De Oliveira**, **Usuário Externo**, em 28/06/2024, às 12:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Pavao Das Chagas**, **Professor do Magistério Superior**, em 28/06/2024, às 15:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alzir Azevedo Batista**, **Usuário Externo**, em 29/06/2024, às 17:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Molinos De Andrade, Professor do Magistério Superior**, em 01/07/2024, às 09:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4631493** e o código CRC **38408AB3**.

Referência: Processo nº 23070.023093/2024-06

SEI nº 4631493

À memória do meu amado pai, Aldemair, que infelizmente nos deixou. Suas palavras de encorajamento e seu apoio inabalável foram a luz que guiou minha jornada acadêmica. Mesmo ausente fisicamente, seu amor e ensinamentos continuaram a me inspirar e fortalecer em cada passo. Sua dedicação e sacrifícios nunca serão esquecidos, pois foram fundamentais para o meu sucesso. Obrigado, querido pai, por ser minha fonte de força e inspiração, mesmo além das fronteiras da vida terrena.

Agradeço imensamente à minha mãe, Agda, à minha irmã, Angélica, e à minha amada esposa, Jordana, pelo carinho, apoio e incentivo indispensáveis ao longo desta jornada.

Agradecimento

Agradeço, antes de tudo, a Deus por ter me dado sabedoria para vencer mais este ciclo em minha vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Rafael P. das Chagas, pela orientação, conhecimentos transmitidos, amizade durante todos estes anos e pelas oportunidades que me fizeram evoluir como cientista, dedico meus sinceros agradecimentos e admiração.

Agradeço à Prof^a. Dra. Dayse Carvalho S. Martins, pela orientação, cooperação e acolhimento durante o período de trabalho no Departamento de Química do ICEX-UFMG, em Belo Horizonte. Sua amizade e incentivo foram fundamentais. Aos colegas do Laboratório de Porfirinas e Catálise, que estiveram sempre à disposição para ajudar no desenvolvimento deste trabalho, em especial, Prof. Dr. Thiago T. Tasso, Prof. Dr. Gilson F. Silva, Gustavo Streit, Patrícia Tessaro e Alexandre Moreira.

Aos Professores, Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista, Prof^a. Dra. Cecília Maria A. de Oliveira, Prof. Dr. Muhammad Irfan Qadir e Prof. Dr. Fabiano Molinos de Andrade, pelas valiosas sugestões e pela disponibilidade em participarem da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Juvenal C. da Silva e ao Prof. Renato Rabelo de S. Filho, pelas sugestões no exame de qualificação.

Aos estimados colegas do LabSinco, pela amizade, colaboração e momentos de descontração: Jhonny Williams, Flavia Clemente, Maria Eduarda, Blendo Almeida, Camila Ebersol, Marcel Amorim, Eduarda Hirle, Jonas Torres e Dion.

Aos ex-integrantes do LabSinco, em especial Jorge Milani, Stephany Ribeiro, Bruno Noschang Cabral, Gabriel Elias, Taís Vieira, Vinicius Tomazett e Werberson Almeida.

Aos amigos Pedro, Jhonata, Wister e Wester, pela presença constante nessa jornada marcada pelo companheirismo, apoio e parceria desde a infância.

À colaboração técnica essencial do LabSim, sob coordenação da Prof^a Dra. Danielle Cangussu C. Gomes, que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

À Central de Análises Multiusuários do Instituto de Química da UFG, por todo o suporte, ao laboratório de RMN e à Prof^a. Dra. Cecília Maria A. de Oliveira, por ter intermediado a realização das análises de espectrometria de massas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, CRTI-UFG.

Aos demais professores e técnicos administrativos do PPGQ e do Instituto de Química, pela colaboração e disponibilidade em ajudar a qualquer momento.

Ao CNPq, pela bolsa concedida, e aos demais órgãos de fomento (CAPES e FAPEG, Fapemig), pelo financiamento dos projetos de pesquisa.

À UFG, ao Ministério da Educação e ao Governo Federal, pela estrutura oferecida e pelo ensino superior público e gratuito.

Sumário

Resumo	I
Abstract	III
1. Introdução	1
2. Objetivo	10
2.1. Objetivo Geral	10
2.2. Objetivos Específicos	10
3. Revisão Bibliográfica	12
4. Experimental	30
4.1. Reagentes e solventes	30
4.2. Equipamentos	31
4.2.1. Espectrofotômetro de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível	31
4.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	31
4.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^1H (RMN ^1H) e ^{13}C (RMN ^{13}C)	32
4.2.4. Análise termogravimétrica	32
4.2.5. Espectrometria de massas de alta resolução (EMAR)	32
4.2.6. Análise elementar	33
4.3. Síntese das metaloporfirinas derivadas de $\text{H}_2\text{T4CPP}$ e $\text{H}_2\text{T4SPP}$	33
4.3.1. Obtenção do complexo metaloporfirínico $[\text{Zn}(\text{T4CPP})]$	33
4.3.2. Obtenção do complexo metaloporfirínico $[\text{Zn}(\text{T4SPP})]$	34
4.3.3. Obtenção do complexo metaloporfirínico $\text{H}_3[\text{Mn}(\text{T4CPP})]$	35
4.3.4. Obtenção do complexo metaloporfirínico $\text{H}_3[\text{Mn}(\text{T4SPP})]$	36
4.3.5. Obtenção do complexo metaloporfirínico $[\text{Cu}(\text{T4CPP})]$	36
4.3.6. Obtenção do complexo metaloporfirínico $[\text{Cu}(\text{T4SPP})]$	37
4.4. Catálise homogênea para fixação química de CO_2 em epóxido	38

4.5. Purificação dos carbonatos cíclicos por coluna cromatográfica.....	39
4.6. Estudo cinético para formação de carbonato cíclico	42
5. Resultados e Discussões	44
5.1. Obtenção dos complexos metaloporfirínicos	44
5.1.1. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Zn(T4CPP)]	45
5.1.2. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Zn(T4SPP)].....	47
5.1.3. Obtenção dos complexos metaloporfirínicos H ₃ [Mn(T4CPP)]	49
5.1.4. Obtenção dos complexos metaloporfirínicos H ₃ [Mn(T4SPP)].....	51
5.1.5. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Cu(T4CPP)]	53
5.1.6. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Cu(T4SPP)].....	55
5.2. Caracterização dos compostos porfirínicos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho	56
5.3. Análise termogravimétrica.....	61
5.4. Análise elementar	64
5.5. Catálise homogênea para fixação química de CO ₂ em epóxido	66
5.5.1. Proposta de mecanismo de sistemas binários	66
5.5.2. Cálculo de conversão da reação de cicloadição de CO ₂ em epóxido	68
5.5.3. Triagem inicial de catalisadores	72
5.5.4. Otimização de tempo	77
5.5.5. Otimização de temperatura	79
5.5.6. Otimização de carga de catalisador	81
5.5.7. Otimização de tipo de cocatalisador	83
5.5.8. Otimização de carga de cocatalisador.....	85
5.5.9. Transformação de diferentes epóxidos em carbonatos cíclicos.....	88
5.6. Estudo cinético: Determinação das energias do estado de transição.....	94

5.7. Estudo de mecanismo: usando espectrometria de massa de alta resolução (EMAR)	104
5.8. Proposta de mecanismo de formação de carbonatos cíclicos por meio de cicloadição de CO ₂ a epóxidos	107
6. Conclusão	110
7. Anexos	113
7.1. Espectro de absorção na região do infravermelho H ₂ T4CPP e H ₂ T4SPP	113
7.2. Análises termogravimétricas	118
7.3. Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) e Espectros de Massa-ESI dos carbonatos cíclicos obtidos	122
8. Símula curricular	149
9. Referências.....	153

Esquemas

Esquema 1. Processos via fosgênio para a síntese de carbonatos orgânicos.	5
Esquema 2. Reação entre CO ₂ e epóxidos formando carbonato cíclico.....	6
Esquema 3. Obtenção da metaloporfirina [Zn(T4CPP)], meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozinco(II).	45
Esquema 4. Obtenção da metaloporfirina [Zn(T4SPP)], meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinatozinco(II).	48
Esquema 5. Obtenção da metaloporfirina H ₃ [Mn(T4CPP)], meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirinatomanganê(III).	50
Esquema 6. Obtenção da metaloporfirina H ₃ [Mn(T4SPP)], meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinatomanganês(III).	52
Esquema 7. Obtenção da metaloporfirina [Cu(T4CPP)], meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirinatocobre(II).	53
Esquema 8. Obtenção da metaloporfirina [Cu(T4SPP)], meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinatocobre(II).	55
Esquema 9. Mecanismo geral da obtenção de carbonato cíclico a partir da cicloadição de CO ₂	68
Esquema 10. Reação entre CO ₂ e óxido de estireno formando carbonato de estireno.	72

Figuras

Figura 1. Potenciais produtos derivados do uso do dióxido de carbono como matéria-prima. (fonte: Autor)	5
Figura 2. (a) TBAX atuando como catalisador bifuncional, e (b) TBAX formando um sistema binário com um complexo metálico.....	7
Figura 3. Estrutura representativa do macrociclo porfirínico coordenado a um centro metálico (M representa um cátion metálico).....	8
Figura 4. Metaloporfirinas (1-3a) $[M(T4CPP)]^{n+}$ e (1-3b) $[M(T4SPP)]^{n+}$ aplicadas na reação de cicloadição de epóxido e CO_2	9
Figura 5. Macrociclo porfirínico, indicando (a) a numeração proposta pela IUPAC e IUB para nomenclatura e (b) nomenclatura das posições do anel porfirínico. ..	12
Figura 6. Estrutura de porfirinas de 1ª geração: (a) 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H_2TPP) e (b) macrociclo porfirínico com grupos substituintes alquilas.....	13
Figura 7. Estrutura das porfirinas de 2ª geração: (a) 5,10,15,20-tetra(3-piridil)porfirina e (b) 5,10,15,20-tetrakis(3-clorofenil)porfirina.....	14
Figura 8. Representação da estrutura de uma porfirina de 3ª geração [$H_2(Br_8TCMPP)$].	14
Figura 9. Complexo de alumínio porfirinato utilizado como catalisador pioneiro na síntese de carbonatos cíclicos.....	15
Figura 10. Catalisadores de Porfirina Bifuncionais [adaptado ⁴²]	16
Figura 11. Catalisadores multiporfirínicos bifuncionais dímero (6a) e trímero (6b) com Zinco (II) e Manganês (II).....	17
Figura 12. Catalisadores bifuncionais de porfirina de Zn(II) na síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO_2	19
Figura 13. Catalisadores de zinco-porfirinato bifuncionais com diferentes grupos... ..	20
Figura 14. Complexos de 5,10,15,20-tetrakis(2,3-diclorofenil)porfirinatomanganês (III) com seis diferentes ligantes axiais (X).	22

Figura 15. Complexos de 5,10,15,20-tetrakis(2,3-diclorofenil)porfirinato.	23
Figura 16. Estrutura obtida de cristal formada da mistura de 10c/(DMAP) ₂ (imagem retirada da referência ⁵²).	24
Figura 17. Mn(III)-porfirinas utilizadas como catalisadores para reação de cicloadição. (Figura adaptada ⁵³).	25
Figura 18. Possíveis espécies ativas usando catalisador H ₃ [Mn(Br ₈ T ₄ CPP)]. Os grupos meso-arila são omitidos para melhor visualização. (Figura adaptada ⁵³).	25
Figura 19. Metaloporfirinas modificados com bisimidazol	27
Figura 20. Metallporfirinas M-T ₄ EtImP (M = Zn, Mn, Co, Mg) com os quatro grupos imidazol N-etilados	28
Figura 21. Proposta de mecanismo para reação de cicloadição de CO ₂ em epóxidos. D. Wang et. al. (Figura adaptada ref. ⁵⁵).	29
Figura 22. a) 5,10,15,20-Tetraquis(4-carboxifenil)porfirina (H ₂ T ₄ CPP), b) 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina (H ₂ T ₄ SPP).	30
Figura 23. Sistema de reação catalítica para a produção de carbonato cíclico a partir de epóxido e CO ₂ sob pressão atmosférica.	38
Figura 24. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível dos compostos [Zn(T ₄ CPP)]e H ₂ T ₄ CPP, em solução tampão fosfato (pH 10,9). ...	47
Figura 25. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto [Zn(T ₄ SPP)] e de sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).	49
Figura 26. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto H ₃ [Mn(T ₄ CPP)] e sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).	51
Figura 27. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto H ₃ [Mn(T ₄ SPP)], e sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).	53

Figura 28. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto [Cu(T4CPP)] e sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).	54
Figura 29. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto [Cu(T4SPP)] e sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).	56
Figura 30. Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho entre os compostos H ₂ T4CPP e [Zn(T4CPP)]. Análise realizada em pastilha de KBr. ..	57
Figura 31. Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho entre os compostos H ₂ T4SPP e [Zn(T4SPP)]. Análise realizada em pastilha de KBr. ...	59
Figura 32. Análise Termogravimétrica (TG e DTG) de 1a [Zn(T4CPP)] em atmosfera dinâmica de ar sob aquecimento de 10 °C min ⁻¹	62
Figura 33. Análise Termogravimétrica (TG e DTG) de 1b [Zn(T4SPP)] em atmosfera dinâmica de ar sob aquecimento de 10 °C min ⁻¹	62
Figura 34. Espectro da mistura reacional de RMN ¹ H da reação entre o dióxido de carbono e o óxido de estireno (SO) com o auxílio de um catalisador. (500 MHz, 25°C, CDCl ₃)	69
Figura 35. Intermediários da ativação do epóxido com os catalisadores [Zn(T4CPP)] e [Zn(T4SPP)]	75
Figura 36. Diminuição da quantidade de SO em função do tempo em várias temperaturas usando a) apenas TBAB e b) [Zn(T4CPP)]/TBAB. Condições de reação: SO (3 mmol), TBAB (2 mol%) ou [Zn(T4CPP)] (0,1 mol%)/TBAB (2 mol%) e 1 bar de CO ₂	98
Figura 37. a) Gráficos de Arrhenius para a formação de SC sistema [Zn(T4CPP)]/TBAB e somente com TBAB. b) Gráficos de Eyring para a formação de SC sistema [Zn(T4CPP)]/TBAB e somente com TBAB. Condições de reação: SO (3 mmol), TBAB (2 mol%) ou [Zn(T4CPP)] (0,1 mol%)/TBAB (2 mol%) e 1 bar de CO ₂	99

Figura 38. Diminuição da quantidade de SO em função do tempo em várias temperaturas usando a) TBAC (2 mol%) e b) TBAI (2 mol%) Condições de reação: SO (3 mmol) e 1 bar de CO ₂	100
Figura 39. a) Gráficos de Arrhenius para a formação de SC sistema TBAC e TBAI. b) Gráficos de Eyring para a formação de SC sistema com exclusivamente TBAC e exclusivamente com TBAI. Condições de reação: SO (3 mmol), e 1 bar de CO ₂	101
Figura 40. Espectro de massa de alta resolução do óxido de estireno (SO), ESI-ms em metanol, modo positivo.....	104
Figura 41. Espectro de massa de alta resolução do catalisador 1a. ([Zn(T4CPP)]). (a) 780 m/z a 1010 m/z. (b) 840 m/z a 860 m/z, ESI-ms em metanol, modo positivo.	105
Figura 42. Espectro de massa: aliquota (1), intermediário de ativação da reação de cicloadição, ESI-ms em metanol, modo positivo.....	107
Figura 43. Proposta de mecanismo para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO ₂ , catalisado por [Zn(T4CPP)]......	109
Figura 44. Espectro na região do infravermelho de H ₂ T4CPP, em pastilha de KBr.	113
Figura 45. Espectro na região do infravermelho de H ₂ T4SPP, em pastilha de KBr.	114
Figura 46. Espectro na região do infravermelho de H ₃ [Mn(T4CPP)] , em pastilha de KBr.....	114
Figura 47. Espectro na região do infravermelho de H ₃ [Mn(T4SPP)] , em pastilha de KBr.....	115
Figura 48. Espectro na região do infravermelho de [Cu(T4CPP)] , em pastilha de KBr.	115
Figura 49. Espectro na região do infravermelho de [Cu(T4SPP)] , em pastilha de KBr.	116
Figura 50. Espectro na região do infravermelho de [Zn(T4CPP)], em pastilha de KBr.	116

Figura 51. Espectro na região do infravermelho de [Zn(T4SPP)], em pastilha de KBr	117
Figura 52. Análise Termogravimétrica [Zn(T4CPP)]: Atmosfera: ar sintético (50 mL.min ⁻¹).	118
Figura 53. Análise Termogravimétrica [Zn(T4SPP)] : Atmosfera: ar sintético (50 mL.min ⁻¹).	118
Figura 54. Análise Termogravimétrica H3[Mn(T4CPP)]: Atmosfera: ar sintético (50 mL.min ⁻¹).	119
Figura 55. Análise Termogravimétrica H3[Mn(T4SPP)]: Atmosfera: ar sintético (50 mL.min ⁻¹).	119
Figura 56. Análise Termogravimétrica [Cu(T4CPP)]: Atmosfera: ar sintético (50 mL.min ⁻¹).	120
Figura 57. Análise Termogravimétrica [Cu(T4SPP)]: Atmosfera: ar sintético (50 mL.min ⁻¹).	120
Figura 58. Espectro ¹ H RMN: Carbonato de estireno (SO) isolado.	123
Figura 59. Espectro ¹³ C RMN: Carbonato de estireno (SO) isolado.	124
Figura 60. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: Carbonato de estireno.	125
Figura 61. Espectro ¹ H RMN: Clorometil-1,3-dioxolan-2-ona (ECH) isolado.	126
Figura 62. Espectro ¹³ C RMN: Clorometil-1,3-dioxolan-2-ona (ECH) isolado.	127
Figura 63. Espectro ¹ H RMN: 4-Decil-1,3-dioxolan-2-ona (ED) isolado.	128
Figura 64. Espectro ¹³ C RMN: 4-Decil-1,3-dioxolan-2-ona (ED) isolado.	129
Figura 65. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-Decil-1,3-dioxolan-2- ona (ED).	130
Figura 66. Espectro ¹ H RMN: 4-[(Eteniloxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (AGE) isolado.	131
Figura 67. Espectro ¹³ C RMN: 4-[(Eteniloxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (AGE) isolado.	132

Figura 68. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-[(Eteniloxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (AGE).	133
Figura 69. Espectro ¹ H RMN: carbonato de 3-butoxi-1,2-propileno (BGE) isolado.	134
Figura 70. Espectro ¹³ C RMN: carbonato de 3-butoxi-1,2-propileno (BGE) isolado.	135
Figura 71. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 3-butoxi-1,2-propileno (BGE).	136
Figura 72. Espectro ¹ H RMN: 4-[(terc-butoxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (TBGE) isolado.	137
Figura 73. Espectro ¹³ C RMN: 4-[(terc-butoxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (TBGE) isolado.	138
Figura 74. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-[(terc-butoxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (TBGE).	139
Figura 75. Espectro ¹ H RMN: 4-(Fenoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (EPP) isolado.	140
Figura 76. Espectro ¹³ C RMN: 4-(Fenoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (EPP) isolado.	141
Figura 77. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-(Fenoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (EPP).	142
Figura 78. Espectro ¹ H RMN: 1,3-Dioxolan-2-ona, 4-[(2-metilfenoxi)metil] (GME) isolado.	143
Figura 79. Espectro ¹³ C RMN: 1,3-Dioxolan-2-ona, 4-[(2-metilfenoxi)metil] (GME) isolado.	144
Figura 80. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 1,3-Dioxolan-2-ona, 4-[(2-metilfenoxi)metil] (GME).	145
Figura 81. Espectro ¹ H RMN: 4-(Benziloximetil)-1,3-dioxolano-2-ona (BZGE) isolado.	146
Figura 82. Espectro ¹³ C RMN: 4-(Benziloximetil)-1,3-dioxolano-2-ona (BZGE) isolado.	147

Figura 83. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-(Benziloximetil)-1,3-dioxolano-2-ona (BZGE).	148
Figura 84. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: Carbonato de Bisfenol A	149

Gráficos

- Gráfico 1. Média mensal do dióxido de carbono (CO₂) no Observatório de Mauna Loa, Havaí - Últimos cinco anos incluindo o ano atual. (Fonte: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>) (As linhas e símbolos vermelhos representam os valores médios mensais, centrados no meio de cada mês. As linhas e símbolos pretos representam o mesmo, após a correção para o ciclo sazonal médio.)..... 2
- Gráfico 2. Média mensal do dióxido de carbono (CO₂) monitorada pelo Observatório de Mauna Loa, Havaí - Registro Completo. (Fonte: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>)..... 3
- Gráfico 3. Influência do tempo na conversão das reações entre CO₂ e SO para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)] meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozinc(II)..... 79
- Gráfico 4. Influência da temperatura na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)] meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozinc(II). 81
- Gráfico 5. Influência da carga catalítica na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)] meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozinc(II). 82
- Gráfico 6. Influência do tipo de cocatalisador na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)] meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozinc(II). 85
- Gráfico 7. Gráfico 4. Influência da carga de cocatalisador na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)](Zinco (II) meso-tetraquis (4-carboxifenil) porfirina). 87

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CO ₂	Dióxido de carbono
COCl ₂	Fosgênio
H ₂ T4CPP	5,10,15,20-Tetraquis(4-carboxifenil)porfirina
H ₂ T4SPP	5,10,15,20-Tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina
[Zn(T4CPP)]	Meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirinato zinco(II)
[Zn(T4SPP)]	Meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinato zinco(II)
H ₃ [Mn(T4CPP)]	Meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirinato manganês(III)
H ₃ [Mn(T4SPP)]	Meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinato manganês(III)
[Cu(T4CPP)]	Meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirinato cobre(II)
[Cu(T4SPP)]	Meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinato cobre(II)
TON	Número de turnovers
TOF	Frequência de turnovers
H ₂ TPP	Tetrafenilporfirina
NMI	N-metilimidazol
TBAB	Brometo de tetra-n-butilamônio
TBAI	Iodeto de tetra-n-butilamônio
TBAC	Cloreto de tetra-n-butilamônio
PPNC	Cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
SO	Óxido de estireno
ECH	Epicloridrina
ED	1,2-Epoxidodecano
CO	Óxido de ciclohexeno
AGE	Éter de alil glicidil

BGE	Éter glicidílico de butila
TBGE	Éter glicidílico de terc-butila
EPP	1,2-Epóxi-3-fenoxipropano
GME	Éter glicidílico de 2-metilfenila
GM	Metacrilato de glicidila
BF	Éter diglicidílico de bisfenol A
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
m	Multiplete
d	Dubleto
dd	Dubleto de dubletos
<i>J</i>	Constante de acoplamento
CCD	Cromatografia em camada delgada
MS	Espectrometria de massas
m/z	Razão massa/carga
IV	Espectroscopia Infravermelho
UV-vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Resumo

A crescente preocupação com os aumentos significativos nos níveis de dióxido de carbono (CO₂) de origem antropogênica na atmosfera, juntamente com a dependência dos recursos finitos de carbono fóssil para a produção de moléculas de alto valor agregado, tem impulsionado a pesquisa na conversão catalítica do CO₂. Os dados de CO₂ de 2023 do Observatório de Mauna Loa, uma estação de referência atmosférica localizada no Havaí, mostram concentrações mensais crescentes, atingindo cerca de 421 ppm, com projeções de 450 ppm até 2030 e 540-970 ppm no próximo século. Embora o CO₂ seja utilizado em diversos setores da indústria química, sua aplicação na química fina é limitada, indicando a necessidade de explorar tecnologias para sua utilização sustentável. O CO₂ é considerado uma fonte de carbono promissora devido à sua abundância, renovabilidade e acessibilidade econômica. A pesquisa recente tem se concentrado em sua conversão em produtos de alto valor agregado, como álcoois, aminas, ácidos carboxílicos e carbonatos. A substituição do fosgênio por CO₂ na síntese de carbonatos orgânicos representa um avanço significativo, não apenas do ponto de vista econômico, mas também ambiental. A reação de cicloadição entre CO₂ e epóxidos, formando carbonatos cíclicos, é um processo de interesse, com diversas aplicações industriais. Catalisadores metálicos com ligantes porfirínicos têm demonstrado eficiência nesse processo, destacando-se devido à sua alta atividade e seletividade. Ligantes macrocíclicos, como porfirinas, têm sido amplamente investigados devido à sua versatilidade e robustez, mostrando-se promissores para essa aplicação. Neste estudo, apresenta-se a síntese de seis complexos metaloporfirínicos e a obtenção seletiva de carbonatos cíclicos, utilizando-se reações de cicloadição entre CO₂ e epóxidos, realizou-se um estudo cinético teórico, que possibilitou a determinação da energia de ativação de 39,76 KJ mol⁻¹ e os parâmetros termodinâmicos nos estados intermediários na reação de cicloadição de CO₂ e o óxido de estireno. A partir da espectrometria de massas de alta resolução, foi possível determinar o intermediário de ativação da cicloadição de CO₂, em

que, dois óxidos de estireno são ativados simultaneamente por uma molécula de catalisador. Os catalisadores, baseados em porfirinas, coordenados com metais zinco, manganês e cobre, mostraram eficácia nesse processo. O desenvolvimento contínuo de catalisadores eficientes e a compreensão dos mecanismos envolvidos são essenciais para avançar na conversão catalítica do CO₂ em produtos de alto valor agregado.

Palavras-chave: Dióxido de carbono; Carbonatos cíclicos; Metaloporfirínicos; Epóxidos; Catálise.

Abstract

Growing concern over significant increases in anthropogenic carbon dioxide (CO₂) levels in the atmosphere, along with the dependence on finite fossil carbon resources for the production of high-value-added molecules, has driven research into the catalytic conversion of CO₂. CO₂ data from the Mauna Loa Observatory, an atmospheric reference station located in Hawaii, show rising monthly concentrations, reaching about 421 ppm in 2023, with projections of 450 ppm by 2030 and 540-970 ppm in the next century. Although CO₂ is used in various sectors of the chemical industry, its application in fine chemistry is limited, indicating the need to explore technologies for its sustainable utilization. CO₂ is considered a promising carbon source due to its abundance, renewability, and economic accessibility. Recent research has focused on its conversion into high-value-added products such as alcohols, amines, carboxylic acids, and carbonates. Replacing phosgene with CO₂ in the synthesis of organic carbonates represents a significant advance, not only economically but also environmentally. The cycloaddition reaction between CO₂ and epoxides to form cyclic carbonates is a process of interest, with various industrial applications. Metal catalysts with porphyrinic ligands have demonstrated efficiency in this process, standing out due to their high activity and selectivity. Macrocyclic ligands, such as porphyrins, have been widely investigated due to their versatility and robustness, proving promising for this application. In this study, the synthesis of six metalloporphyrin complexes and the selective production of cyclic carbonates through cycloaddition reactions between CO₂ and epoxides are presented. A theoretical kinetic study was conducted, enabling the determination of an activation energy of 39.76 KJ mol⁻¹ and the thermodynamic parameters in the intermediate states of the cycloaddition reaction of CO₂ and styrene oxide. High-resolution mass spectrometry allowed the determination of the activation intermediate of the CO₂ cycloaddition, where two styrene oxide molecules are simultaneously activated by one catalyst molecule. Catalysts based on porphyrins, coordinated with metals such as zinc, manganese, and copper, showed efficacy in this process. The continuous development of efficient catalysts and

the understanding of the mechanisms involved are essential to advance the catalytic conversion of CO₂ into high-value-added products.

Keywords: Carbon dioxide; Cyclic carbonates; Metalloporphyrins; Epoxides; Catalysis.

1. Introdução

A quantidade de dióxido de carbono (CO_2) atualmente gerada pela atividade humana é tão substancial que tem contribuído de maneira significativa para o agravamento do fenômeno do aquecimento global por meio do efeito estufa. Grande parte desse problema relacionado à alta emissão de CO_2 decorre da queima de combustíveis fósseis utilizados nos setores de energia e transporte. Preocupações surgem devido ao aumento expressivo nos níveis de dióxido de carbono, que subiram 4,3 ppm no período de 2023 a 2024, e a dependência de recursos finitos de carbono fóssil para a produção de outras moléculas de maior valor, o que tem aumentado o interesse na pesquisa sobre a conversão catalítica do CO_2 ¹⁻⁴.

O Gráfico 1 mostra a média mensal de concentração de CO_2 medida no Observatório de Mauna Loa, no Havaí. Esses dados representam as medições diretas de CO_2 na atmosfera e são de extrema relevância para a compreensão do comportamento desse gás de efeito estufa. O gráfico concentra-se nos últimos cinco anos, incluindo os dados mais recentes do ano atual. Em vermelho é possível observar que as variações sazonais nos níveis de CO_2 são um reflexo da interação complexa entre processos biológicos, atividades humanas e fenômenos naturais. Os dados de CO_2 geralmente mostram um padrão anual onde os níveis de CO_2 aumentam no outono e inverno, atingem um pico na primavera, e diminuem no verão. Este padrão é mais pronunciado no hemisfério norte devido à maior quantidade de vegetação. Entender esses padrões ajuda na modelagem climática e na implementação de políticas eficazes para mitigar as mudanças climáticas.

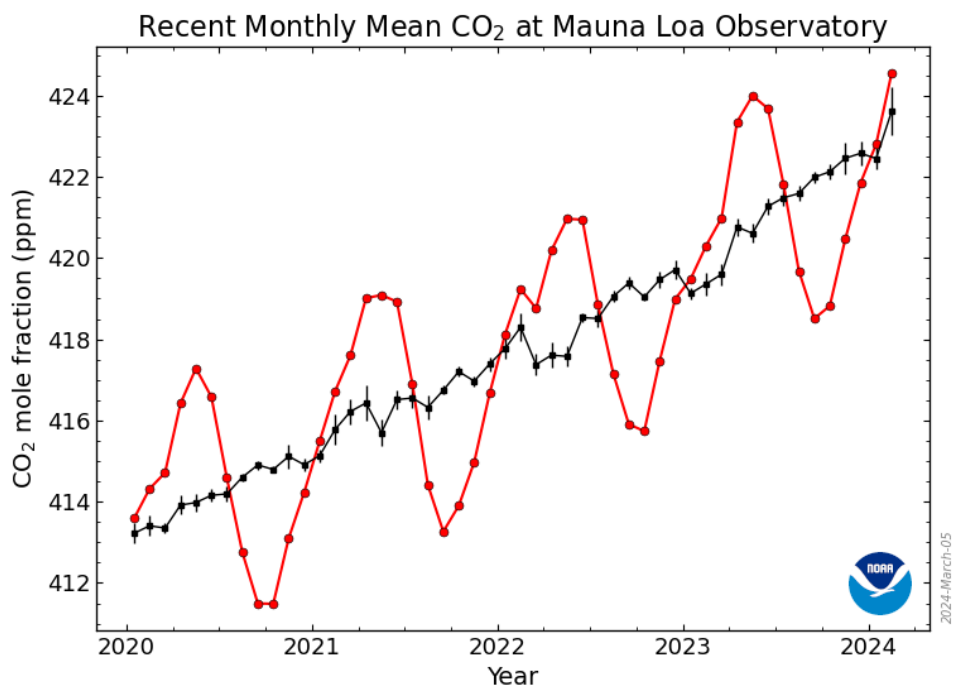


Gráfico 1. Média mensal do dióxido de carbono (CO₂) no Observatório de Mauna Loa, Havá - Últimos cinco anos incluindo o ano atual. As linhas e símbolos vermelhos representam os valores médios mensais, centrados no meio de cada mês. As linhas e símbolos pretos representam o mesmo, após a correção para o ciclo sazonal médio. (Fonte: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>)

Essa representação oferece uma visão abrangente das concentrações de CO₂ ao longo do tempo, permitindo uma análise tanto de longo prazo quanto das tendências mais recentes. O Gráfico 2 ilustra a trajetória da concentração de CO₂ na atmosfera desde 1960 até os dias atuais.

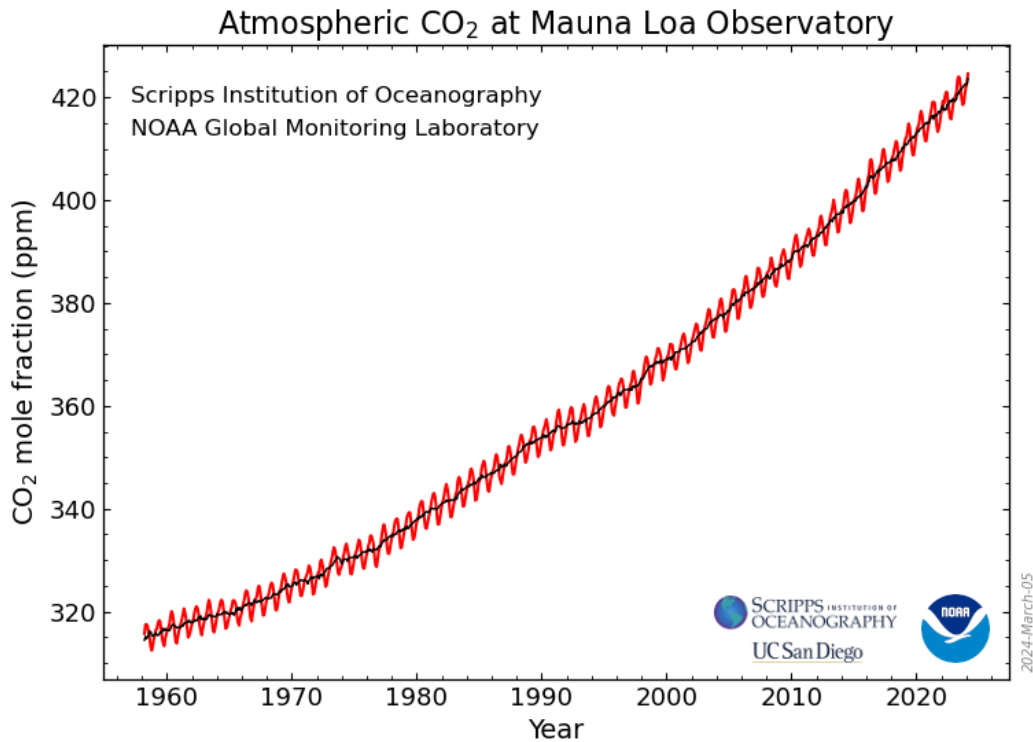


Gráfico 2. Média mensal do dióxido de carbono (CO₂) monitorada pelo Observatório de Mauna Loa, Havá - Registro Completo. (Fonte: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>).

O aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem gerado uma crescente preocupação devido ao seu impacto no aquecimento global⁵⁻⁷. Atualmente, a concentração de CO₂ está em torno de 423 ppm e projeta-se que alcance 450 ppm até 2030, com estimativas indicando uma concentração entre 540 ppm e 970 ppm ao longo do próximo século⁸.

Apesar da necessidade de se reavaliar o acúmulo de CO₂ na atmosfera decorrente de fontes antropogênicas, é importante reconhecer que o CO₂ pode ser encarado sob uma perspectiva diferente, atuando como o reagente primário em diversas reações para a produção de produtos com maior valor agregado.

O dióxido de carbono possui aplicações em diversos setores da indústria química, como na produção de derivados plásticos, tintas, agroquímicos e produtos farmacêuticos. Isso se deve ao fato de que muitas moléculas orgânicas são derivadas de fontes de carbono fósseis finitas⁹. No entanto, a utilização do CO₂ na indústria química fina ainda é relativamente baixa, sendo principalmente direcionada para a síntese de ureia, ácido

salicílico e carbonatos inorgânicos¹⁰. É necessário explorar e desenvolver mais tecnologias e processos que permitam uma utilização mais ampla e sustentável do CO₂ na indústria química.

A investigação de novas fontes de carbono para a produção desses materiais é um campo de pesquisa de grande importância. Nesse contexto, o dióxido de carbono emerge como uma alternativa promissora. Esta substância pode ser considerada um bloco de construção C1, pois cada molécula de CO₂ contribui com apenas um átomo de carbono. Além disso, considerando que o CO₂ apresenta baixa toxicidade, é renovável, está amplamente disponível na natureza e é economicamente acessível, isso faz com que se torne uma opção sustentável para a obtenção de carbono¹¹.

Embora nos últimos anos o número de estudos sobre a utilização de CO₂ como material de partida para síntese tenha aumentado, ainda existe uma grande lacuna a ser preenchida. Existem protocolos descritos para a utilização de CO₂ na produção de diversos outros compostos com alto valor agregado, tais como álcoois, aminas, amidas, ácidos carboxílicos, carbonatos e carbamatos, entre outros^{9,12} (Figura 1).

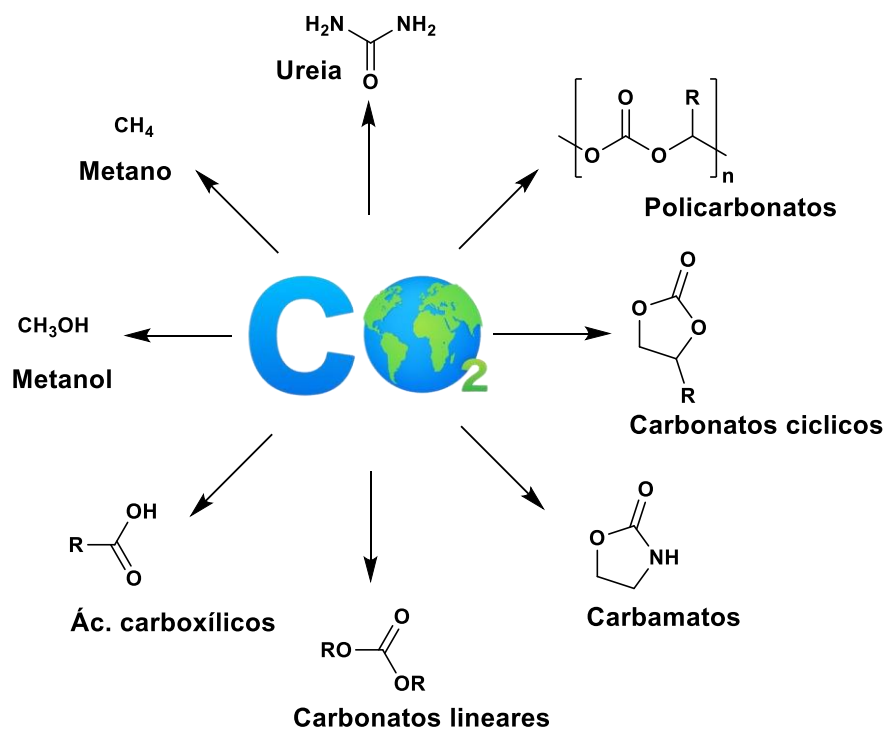
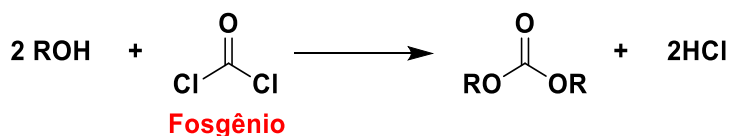


Figura 1. Potenciais produtos derivados do uso do dióxido de carbono como matéria-prima. (fonte: Autor)

Na síntese de carbonatos orgânicos (Esquema 1), a indústria química ainda emprega um método que envolve o uso de uma matéria-prima altamente tóxica e perigosa, o fosgênio (COCl₂), para a produção de policarbonatos. Os policarbonatos são polímeros formados pela polimerização de monômeros de carbonatos, resultando em cadeias poliméricas contendo grupos éster carbonato, conferindo-lhes alta resistência, transparência e uma gama de aplicações. Este processo continua a representar uma parcela significativa, correspondente a 13% do consumo total de fosgênio¹³⁻¹⁶. Substituir o fosgênio por uma substância menos nociva, inerte, abundante e mais econômica, como o dióxido de carbono, representaria uma contribuição significativa tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

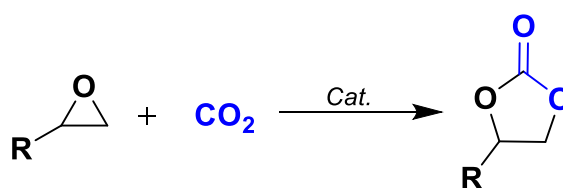


Esquema 1. Processos via fosgênio para a síntese de carbonatos orgânicos.

Notavelmente, a síntese de carbonatos orgânicos pela reação acoplamento de CO₂ e epóxidos (Esquema 2) representa um dos vários

processos nos quais pode-se transformar o CO₂ em condições brandas ou até mesmo ambientes de temperatura e pressão, quando na presença de catalisadores altamente ativos.

Os carbonatos cíclicos desempenham um papel significativo como insumos em diversas aplicações, tais como: solventes polares apróticos, solventes para eletrólitos em baterias de íons de lítio, aditivos de combustíveis, intermediários sintéticos e monômeros na fabricação de policarbonatos e materiais plásticos de engenharia¹⁷. No entanto, devido à natureza inerte do CO₂, é indispensável o uso de um sistema catalítico para possibilitar a sua conversão em carbonatos cíclicos. Nas últimas décadas, muitos catalisadores homogêneos e heterogêneos foram desenvolvidos para este fim, tais como líquidos iônicos^{18,19}, sais de amônio e fosfônio²⁰, sais metálicos²¹, óxidos metálicos²², catalisadores bifuncionais^{23,24}, e uma variedade de complexos metálicos^{25,26}.



Esquema 2. Reação entre CO₂ e epóxidos formando carbonato cíclico.

O processo de acoplamento entre CO₂ e os epóxidos, resultando na formação de carbonatos cíclicos orgânicos, apresenta desafios substanciais. Isso se deve, em parte, à alta estabilidade termodinâmica do CO₂, evidenciada pelo seu calor de formação negativo ($\Delta_f H = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$)²⁷. A baixa reatividade e alta estabilidade termodinâmica do CO₂ tornam sua utilização complexa, muitas vezes exigindo sistemas com altas temperaturas e pressões, bases fortes e catalisadores robustos e eficientes para alcançar conversões satisfatórias²⁷.

A reação entre CO₂ e epóxidos pode ser realizada utilizando sistemas binários constituídos por um nucleófilo e um ácido de Lewis ou por um sistema de componente único contendo as duas espécies, chamados catalisadores bifuncionais²⁸ (Figura 2). Em sistemas binários, por exemplo, o centro metálico

de um composto de coordenação pode atuar como ácido de Lewis ativando o epóxido e uma espécie nucleofílica (geralmente um haleto proveniente de um sal quaternário de amônio) abre o epóxido permitindo a inserção de CO₂. Em geral, os compostos de coordenação apresentam um melhor desempenho quando comparados a outros catalisadores e a sistemas não-metálicos, por serem altamente ativos e seletivos para a formação de carbonatos cíclicos.

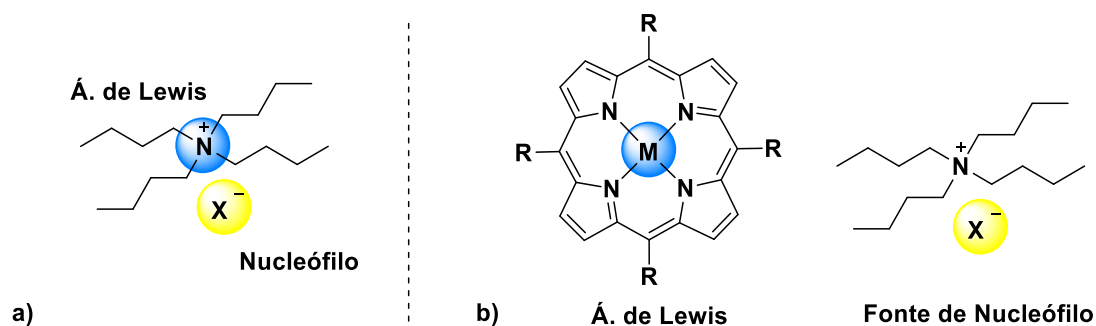


Figura 2. (a) TBAX atuando como catalisador bifuncional, e (b) TBAX formando um sistema binário com um complexo metálico.

Os catalisadores bifuncionais podem ser formados a partir da funcionalização de um ligante, dando origem a complexos metálicos que contém ambas as espécies: ácido de Lewis e nucleófilo no mesmo composto. Os sistemas bifuncionais têm grande capacidade para serem ativos em pressões de CO₂ mais baixas²⁹.

O desenvolvimento de catalisadores metálicos mais eficientes e seletivos para estas reações é objeto de intensa pesquisa. Um dos aspectos que tornam os compostos de coordenação particularmente atrativos para catálise é a facilidade de se modificar a estrutura dos ligantes. O projeto de um complexo frequentemente requer um ajuste sincronizado das características do ligante e do metal. O controle dos efeitos estéricos e eletrônicos de ligantes, quando coordenados ao centro metálico, permite o aprimoramento tanto na seletividade como na atividade catalítica³⁰.

A escolha criteriosa de catalisadores e cocatalisadores favorece a síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ e epóxidos. Tanto o sistema binário quanto o sistema bifuncional apresentam vantagens significativas em termos de atividade catalítica e seletividade em condições brandas de reação,

abrindo caminho para o desenvolvimento de métodos mais eficientes e condições brandas para a produção de carbonatos cíclicos.³¹

Nesse contexto, ligantes macrocíclicos como as porfirinas, fornecem estruturas altamente versáteis, rígidas e robustas (Figura 3) que permitem diversas modificações^{32,33}, tendo emergido como umas das classes mais interessantes e ativas de catalisadores para a reação entre CO₂ e epóxidos³⁴.

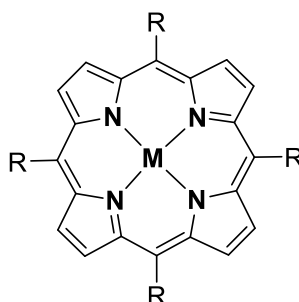


Figura 3. Estrutura representativa do macrociclo porfirínico coordenado a um centro metálico (M representa um cátion metálico).

Como resultado deste estudo, foram sintetizados seis complexos metaloporfirínicos e obtidos carbonatos cíclicos de forma seletiva através da reação de acoplamento entre CO₂ e epóxidos. Os catalisadores empregados consistem em complexos com ligantes porfirínicos, 5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina (**H₂T4CPP**) e 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina (**H₂T4SPP**), coordenados com cátions metálicos de zinco, manganês e cobre (como demonstrado na Figura 4).

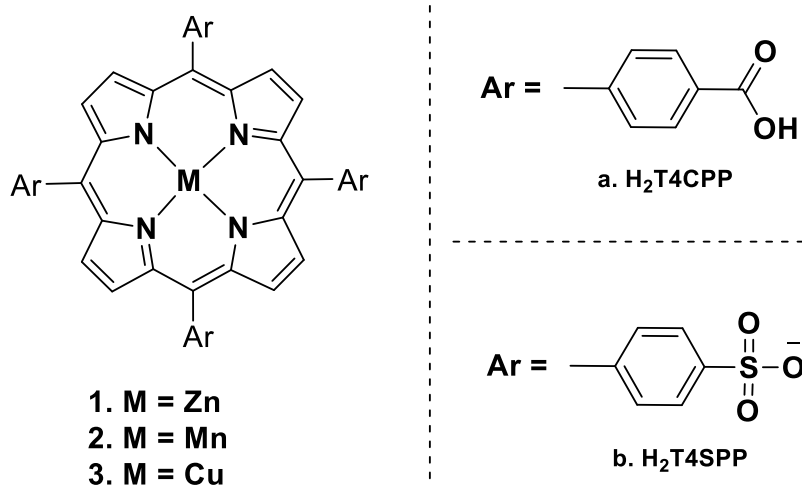


Figura 4. Metaloporfirinas (1-3a) $[M(T4CPP)]^{n+}$ e (1-3b) $[M(T4SPP)]^{n+}$ aplicadas na reação de cicloadição de epóxido e CO_2 .

No processo catalítico para se avaliar a eficiência dos catalisadores em cada reação utiliza-se os parâmetros TON e TOF, em que, *Turnover Number* (TON) refere-se ao número de vezes que um catalisador reage com um substrato para formar o produto desejado durante um determinado período. Por outro lado, a *Turnover Frequency* (TOF) é uma medida da atividade do catalisador e representa o número de reações que um único centro catalítico pode realizar por unidade de tempo. A TOF é calculada dividindo-se o TON pelo tempo total de reação e pelo número de sítios ativos no catalisador.

Neste contexto, este trabalho de doutorado destaca a síntese de seis complexos metaloporfirínicos e a obtenção seletiva de carbonatos cíclicos através da reação entre CO_2 e epóxidos. Os catalisadores utilizados, que consistem em complexos de 5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina (H_2T4CPP) e 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina (H_2T4SPP) coordenados com cátions metálicos de zinco, manganês e cobre, demonstraram ser eficientes na promoção dessa transformação química. A eficácia desses complexos sublinha o potencial desses catalisadores em aplicações futuras para processos de conversão de CO_2 , contribuindo para o desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis e eficientes na química de carbono.

2. Objetivo

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver novos sistemas catalíticos utilizando compostos de coordenação com ligantes macrocíclicos da classe das porfirinas e investigar sua atividade em processos catalíticos para a fixação química do dióxido de carbono e epóxidos para a produção seletiva de carbonatos cíclicos.

2.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar as metaloporfirinas com substituintes *meso*-carboxifenil e *meso*-sulfonatofenil (nas posições *meso* do anel porfirínico), com zinco(II), manganês (III) e cobre (II);
2. Realizar a caracterização dos compostos obtidos por técnicas espectroscópicas;
3. Avaliar os complexos obtidos em sistemas catalíticos binários para a síntese de carbonatos cíclicos através da reação entre epóxidos e CO₂, em pressão atmosférica e em reator de alta pressão;
4. Sintetizar diferentes carbonatos cíclicos através da reação entre diversos epóxidos e CO₂;
5. Avaliar a relação entre estrutura dos complexos e a atividade catalítica e seletividade dos processos;
6. Realizar estudo cinético para avaliar a influência do catalisador e cocatalisador;

7. Avaliar os parâmetros termodinâmicos (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) a partir do estudo cinético do processo catalítico;
8. Investigar o mecanismo da reação por espectrometria de massas de alta resolução (EMAR-ESI).

3. Revisão Bibliográfica

Compostos porfirínicos são amplamente utilizados como catalisadores em diversas transformações, o que lhes confere uma alta versatilidade³⁵. O macrocíclico porfirínico (Figura 5) é formado por 4 anéis pirrólicos ligados por átomos de carbono com hibridação sp^2 (denominados como posições *meso*), configurando uma estrutura plana. As porfirinas possuem um sistema eletrônico altamente conjugado, composto por 22 elétrons π , dos quais apenas 18 contribuem para sua aromaticidade obedecendo à regra de Huckel ($4n+2$). Essa característica distinta das porfirinas é responsável pela coloração intensa dessa classe de compostos. As duplas ligações conjugadas resultam em um espectro de absorção na região visível, caracterizado por uma banda denominada Soret entre 400-450 nm, além de quatro outras bandas de menor intensidade, chamadas bandas Q, na região de 600 a 800 nm³⁶.

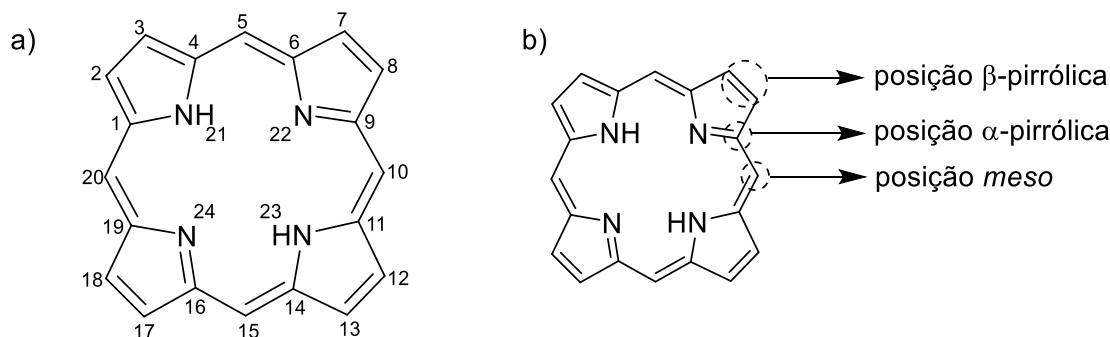


Figura 5. Macrosciclo porfirínico, indicando (a) a numeração proposta pela IUPAC e IUB para nomenclatura e (b) nomenclatura das posições do anel porfirínico.

As porfirinas podem ser construídas com uma grande variabilidade de grupos substituintes nas posições β -pirrólicas e/ou nas posições *meso*. Sendo assim, o tipo e a posição dos grupos substituintes são os critérios usados para a classificação das porfirinas e metaloporfirinas, considerando-se sua aplicação na área de catálise. Essa classificação foi proposta na década de 1990 por Meunier³⁷ dividindo os catalisadores porfirínicos em grupos de primeira, segunda e terceira geração.

As porfirinas de primeira geração, classificadas por Meunier, apresentam estrutura básica 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, H₂TPP, estendendo-se a outros derivados com grupos substituintes alquilas nas posições β -pirrólicas^{37,38} (Figura 6).

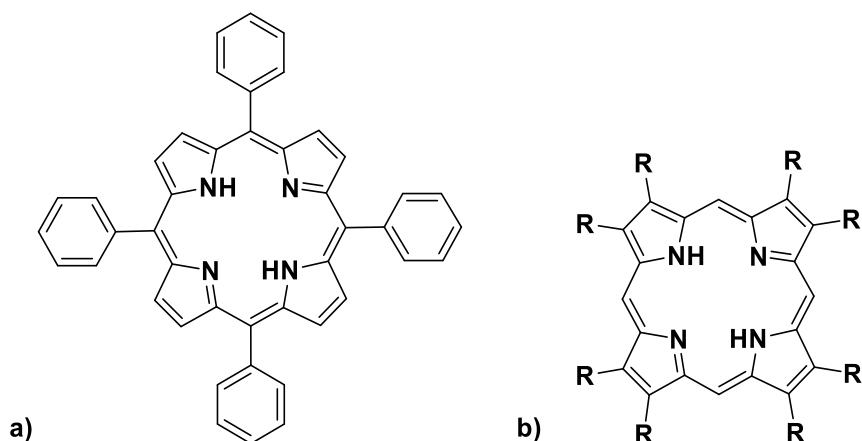


Figura 6. Estrutura de porfirinas de 1ª geração: (a) 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H₂TPP) e (b) macrociclo porfirínico com grupos substituintes alquilas.

A segunda geração das porfirinas e metaloporfirinas podem ser representadas por moléculas com diferentes substituintes (alquil, nitro, halogênio entre outros) nas orientações *orto*, *meta* e/ou *para* no grupo aromático ligado na posição *meso* do macrociclo porfirínico (Figura 7). A presença desses grupos nas estruturas proporcionam alterações eletrônicas e estéricas, conferindo uma maior estabilidade e aumentando a reatividade desses compostos³⁹.

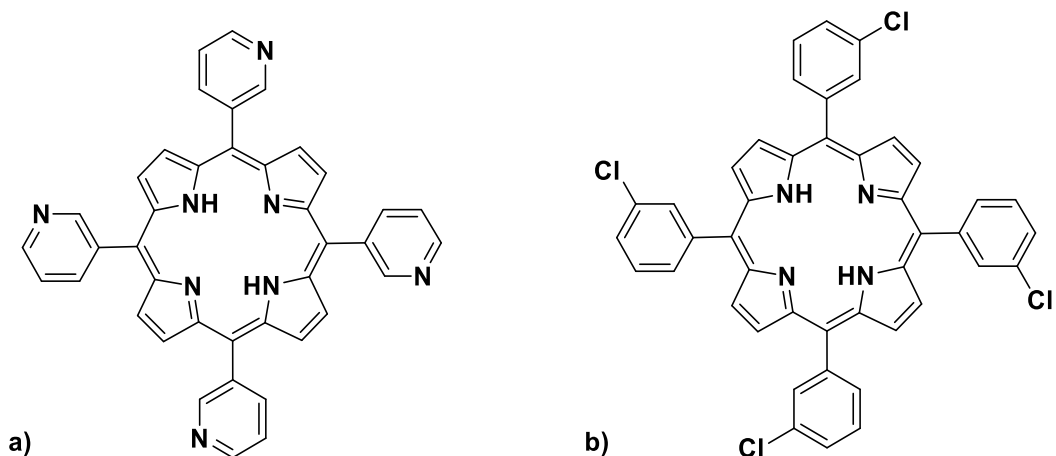


Figura 7. Estrutura das porfirinas de 2ª geração: (a) 5,10,15,20-tetra(3-piridil)porfirina e (b) 5,10,15,20-tetrakis(3-clorofenil)porfirina.

Por fim, a terceira geração de porfirinas é caracterizada pela substituição dos átomos de hidrogênio das posições β -pirrólicas por átomos de halogênios (flúor, cloro ou bromo) ou mesmo outros substituintes volumosos e/ou retiradores de densidade eletrônica³⁶ (Figura 8).

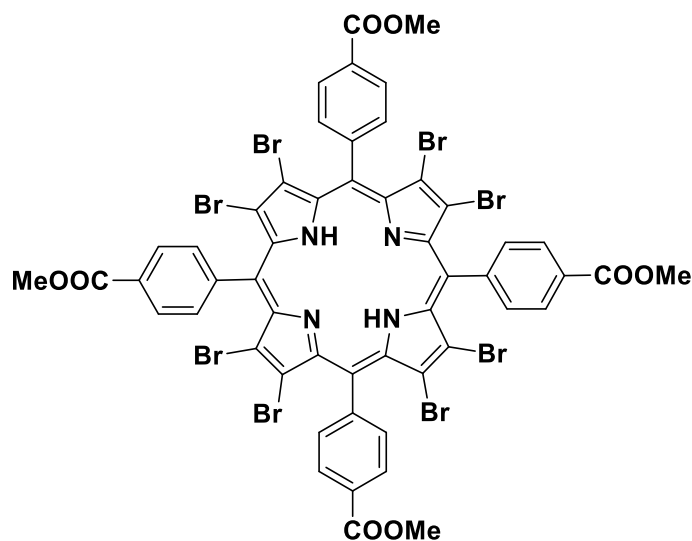


Figura 8. Representação da estrutura de uma porfirina de 3ª geração [H₂(Br₈TCMPP)].

Essas modificações na estrutura do macrociclo porfirínico conseqüentemente tornam estas mais resistentes a possíveis degradações no meio reacional do processo catalítico.

A utilização de compostos de coordenação com porfirinas como catalisadores no acoplamento de dióxido de carbono (CO₂) e epóxidos tem sido uma área de pesquisa intensa nas últimas décadas⁴⁰⁻⁴³. Esses compostos são capazes de catalisar a reação de CO₂ com epóxidos para formar carbonatos cíclicos, que têm um potencial significativo como intermediários na produção de polímeros, solventes e materiais de partida para síntese de moléculas com maior valor agregado.

Em 1978, Inoue *et al.*, em um trabalho pioneiro, relataram a síntese do propileno carbonato catalisada por um complexo de alumínio porfirinato (Figura 9) com *N*-metilimidazol (NMI) como cocatalisador. Foram obtidos rendimentos baixos a moderados (8-40%) e baixos TOFs devido ao longo tempo de reação necessário. No entanto, é importante ressaltar que o processo foi realizado à temperatura ambiente e pressão atmosférica em uma solução de diclorometano. Na ausência de NMI, uma mistura de carbonato de propileno e polipropileno carbonato foi obtida. Os resultados obtidos ofereceram contribuições significativas para o entendimento da ativação do CO₂ e sua reação subsequente com epóxidos, impulsionando o progresso no campo da química sustentável e no desenvolvimento de novos catalisadores e processos para a conversão seletiva do CO₂ em produtos químicos de maior valor agregado⁴⁴.

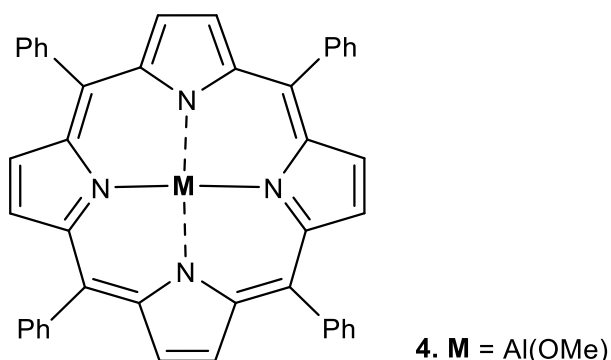


Figura 9. Complexo de alumínio porfirinato utilizado como catalisador pioneiro na síntese de carbonatos cíclicos.

A partir disso, diversos grupos de pesquisa se empenharam no desenvolvimento de catalisadores porfirínicos para a fixação química de CO₂ para a formação de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos. Em 2014, Ema Tadashi *et al.*, sintetizaram catalisadores bifuncionais de porfirina de magnésio(II) com grupos de haletos de *tetra*-alquilamônio (Figura 10), observando que atividade dos catalisadores que possuíam contra-íon de, I⁻ (7%), Cl⁻ (48%), e Br⁻ (>99%) respectivamente aumentou, os resultados mostram que tanto a capacidade nucleofílica quanto a capacidade de saída do ânion X⁻ são importantes para a atividade catalítica. Essa característica pode ser atribuída a características específicas desse contra-íon, como o equilíbrio entre sua capacidade nucleofílica e capacidade como grupo de saída⁴². A alta atividade catalítica estava associada a rendimentos superiores a 85% em reações com epóxibutano, obtendo ótimos valores de TON = 103.000 e TOF = 12.000 h⁻¹.

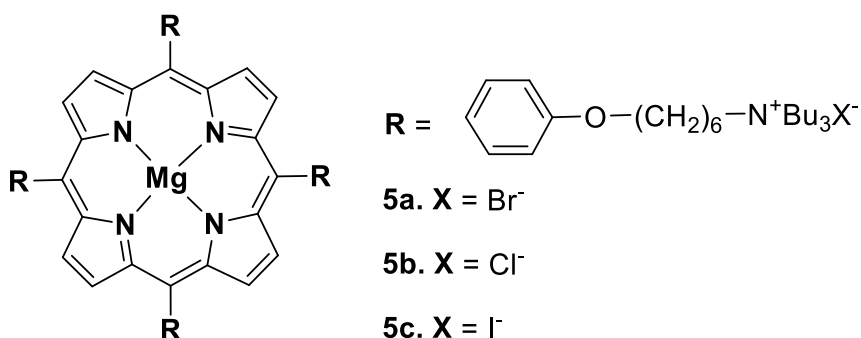
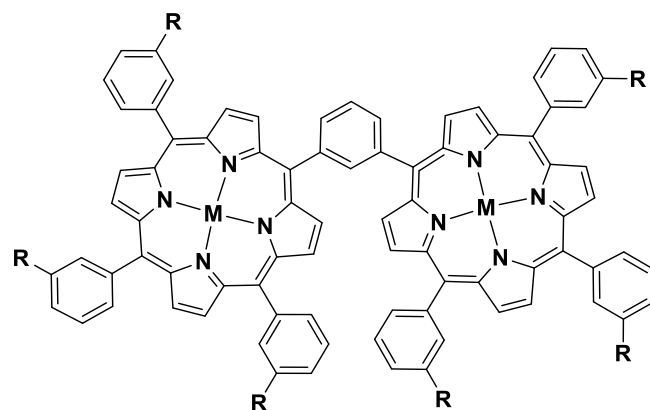
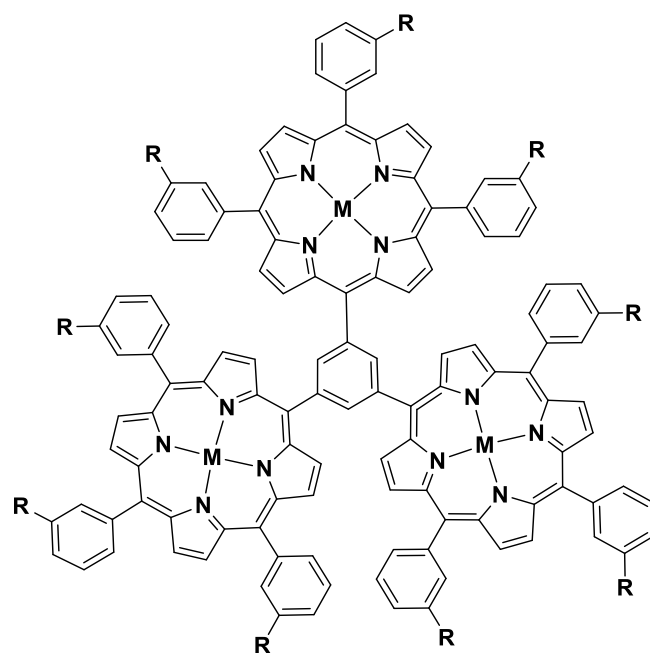


Figura 10. Catalisadores de Porfirina Bifuncionais [adaptado⁴²].

C. Maeda *et al.* descrevem a síntese de catalisadores multiporfirínicos bifuncionais dímeros e trímero (Figura 11), que catalisam eficientemente as reações de epóxidos com CO₂ para formar carbonatos cíclicos em condições livres de solvente.



6a



6b

Figura 11. Catalisadores multiporfirínicos bifuncionais dímero (6a) e trímero (6b) com Zinco (II) e magnésio (II).

Neste trabalho, os autores obtiveram os valores de TON e TOF máximos de 220.000 e 46.000 h⁻¹, respectivamente, para complexo porfirínico **6b** de manganês, e 310.000 e 40.000 h⁻¹, para o complexo porfirínico **6b** de zinco, representando os valores mais altos de TON e TOF relatados até aquele momento para esse tipo de reação. As reações de acoplamento entre CO₂ e epóxidos foram conduzidas por meio de testes preliminares utilizando uma variedade de catalisadores. O catalisador mais eficiente nas condições padrão foi selecionado para a continuação do estudo⁴⁵.

O trímero do complexo de zinco **6b** (0,002 mol%) foi identificado como o catalisador mais ativo e empregado nas reações de cicloadição. Para o epóxido 1-epoxibutano, obteve-se um rendimento maior que 99%. Similarmente, para outros exemplos de epóxidos, os rendimentos foram superiores a 93%, exceto para o 1,2-epoxitetradecano, que apresentou rendimento de 70%. As reações foram conduzidas sob condições de CO₂ (1,7 MPa), a 120 °C, em um reator (autoclave) de 30 mL. Esses resultados confirmam a eficácia do trímero do complexo de zinco como catalisador para a síntese de carbonatos cíclicos. Os rendimentos foram afetados pela solubilidade e estabilidade dos catalisadores, que foram investigados variando a temperatura e o tempo de reação. Os resultados sugerem que tanto a solubilidade quanto a estabilidade dos catalisadores são fatores significativos para alcançar altos rendimentos.

A temperatura tem uma influência significativa no rendimento do carbonato cíclico, esse comportamento também é observado em outros trabalhos que reportam a mesma reação^{46,47}. O rendimento máximo foi observado a 120 °C tanto para os catalisadores trímero de zinco quanto para trímero de magnésio. Em temperaturas acima de 150°C, o TOF do trímero de magnésio atingiu 46.000 h⁻¹, mas os rendimentos diminuiriam com um aumento adicional na temperatura acima de 160 °C, provavelmente porque o catalisador se decompõe a temperaturas tão elevadas. Os rendimentos do carbonato cíclico aumentaram com o aumento da temperatura de 120 a 160 °C, quando a carga do catalisador e o tempo de reação foram fixados em 0,002 mol % e 1 h, respectivamente. Avaliando a temperatura como parâmetro da reação, e comparando os complexos trímeros de zinco e magnésio, observou-se que o trímero de zinco possui maior estabilidade térmica que seu análogo com centro metálico de magnésio, e essa estabilidade é refletida em uma maior eficiência catalítica para o trímero de zinco.

Em outro estudo, C. Maeda *et al.*⁴⁸ investigaram o efeito dos substituintes nos grupos meso-arilas na atividade catalítica de catalisadores bifuncionais de porfirina de Zn(II) (Figura 12). Inicialmente, um sistema catalítico binário (catalisador/cocatalisador) com diferentes substituintes R nas

posições *meso* do macrociclo porfirínico foi empregado como catalisador e brometo de tetrabutilamônio (TBAB) como cocatalisador. Observou-se uma característica determinante no catalisador, a correlação direta entre a atividade catalítica e a presença de grupos retiradores de elétrons, enquanto uma correlação inversa foi observada com a introdução de grupos doadores de elétrons.

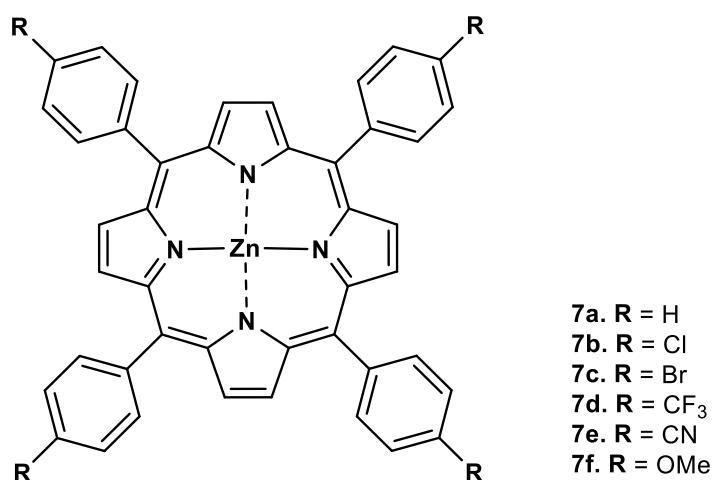


Figura 12. Catalisadores bifuncionais de porfirina de Zn(II) na síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂

A ordem crescente de atividade catalítica encontrada foi OMe < H < Cl < Br < CF₃ < CN, utilizando epóxibutano (10 mmol) como substrato, uma carga catalítica de 0,01 mol% do catalisador, TBAB (0,08 mol%) como cocatalisador, CO₂ com pressão inicial de 1,7 MPa, temperatura de 120 °C e tempo de reação de 1 h.

Os catalisadores contendo grupos retiradores de densidade eletrônica, como cloro, bromo, flúor e trifluorometila demonstraram uma atividade catalítica mais elevada em comparação com o catalisador de referência, desprovido de substituinte (R = H na Figura 12), ou com o catalisador contendo grupos doadores de elétrons, como metóxi, que exibiu a menor atividade catalítica. A presença desses substituintes influenciou a acidez de Lewis do centro de zinco, conforme demonstrado por experimentos de determinação da constante de ligação. Esses experimentos foram conduzidos

utilizando-se a técnica de titulação espectrofotométrica por UV-Vis para acompanhar a formação de complexos entre os catalisadores e o epóxido⁴⁷.

Em seguida, foram avaliados os efeitos dos substituintes associados a um sistema catalítico bifuncional, mantendo fixo o grupo R₂ responsável por promover a fonte de nucleófilo para o sistema, no qual foram sintetizados catalisadores contendo grupos bromo, ciano e metoxi (Figura 13). Os catalisadores com grupos retiradores de densidade eletrônica demonstraram uma atividade catalítica superior ao catalisador de referência, devido ao aumento da acidez de Lewis do centro de zinco, comportamento também observado em um estudo feito D. Bai *et al.*^{49,50}. Embora os efeitos dos substituintes de retirar densidade eletrônica nos catalisadores bifuncionais sejam considerados moderados em comparação com os sistemas de dois componentes (catalisador/cocatalisador), esses catalisadores bifuncionais exibiram uma atividade geralmente mais elevada.

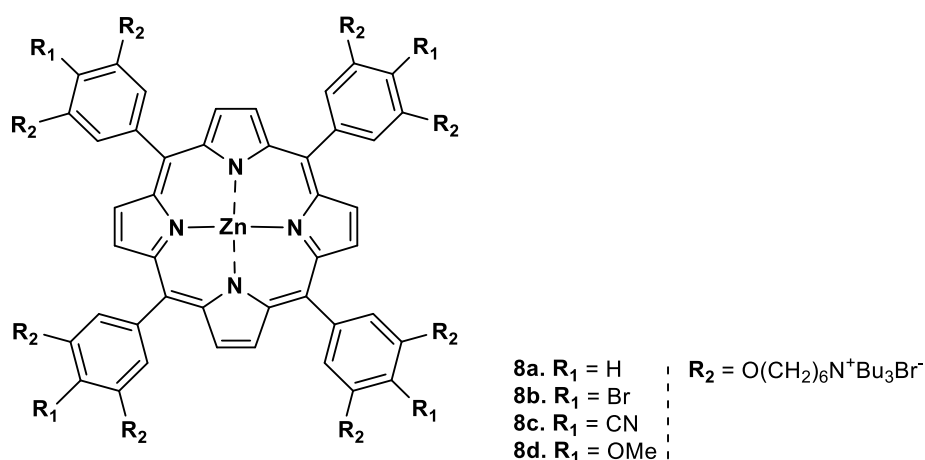


Figura 13. Catalisadores de zinco-porfirinato bifuncionais com diferentes grupos.

A porfirina bifuncional **8c** (Figura 14) contendo grupo ciano mostrou a mais alta atividade catalítica, com um (TOF) de 42000 h⁻¹. Utilizando-se essa porfirina como catalisador, foi possível obter rendimentos superiores a 90% para vários epóxidos, empregando uma carga catalítica notavelmente reduzida de apenas 0,005 mol%.

Em 2019, em um trabalho do nosso grupo, Milani *et al.* reportaram um estudo que discute o uso de um sistema catalítico Mn-porfirina/TBAI para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂. O estudo avaliou o efeito de diferentes ligantes axiais no desempenho catalítico do sistema e a influência da pressão de CO₂ na reação (Figura 14). Os resultados mostram que o sistema *meso-tetrakis(2,3-diclorofenil)porfirinato*manganês(III)/TBAI apresenta alta atividade catalítica e seletividade para carbonatos cíclicos, com conversões próximas a 99% a 100 °C em 30 bar de CO₂. O sistema também demonstrou boa reutilização, mantendo altas taxas de conversão mesmo após oito ciclos.

O efeito de diferentes ligantes axiais (Figura 14, **9a-9f**) foi avaliado no desempenho catalítico do sistema catalisador Mn-porfirina/TBAI para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂. A forte característica oxofílica do Mn(III) neste estado de oxidação permite que os oxiânions possam efetivamente estabilizar o centro metálico. Adicionalmente, os átomos de oxigênio nos oxiânions são altamente eletronegativos, conferindo ao cátion de manganês uma elevada acidez de Lewis. Isso favorece a ativação do epóxido por meio de uma interação eletrostática entre o oxigênio do epóxido e o centro metálico, resultando em melhor desempenho nos sistemas catalíticos. Os ligantes que contêm oxigênio podem criar um campo de força ao redor do íon metálico, afetando sua distribuição de elétrons. Esse efeito pode ajudar a reduzir a energia do íon metálico, estabilizando-o em um estado de oxidação mais alto, como o manganês(III). A ordem de conversão em reações de 6 horas foi Cl⁻ < Br⁻ < AcO⁻ < NO₃⁻ < HO⁻ ≈ IO₃⁻.

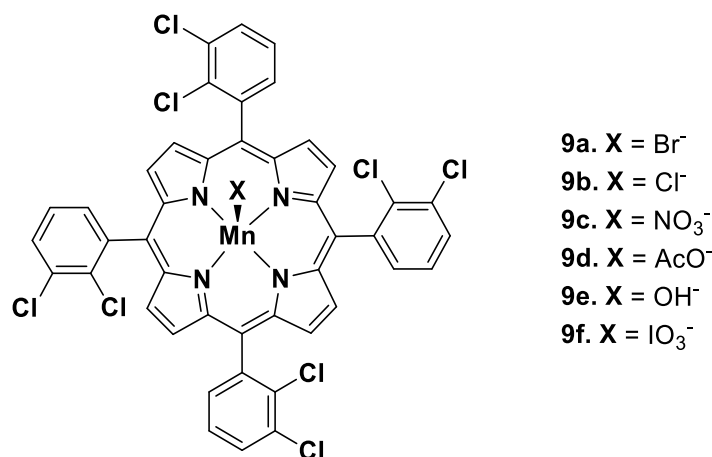


Figura 14. Complexos de 5,10,15,20-tetrakis(2,3-diclorofenil)porfirinatomanganês(III) com seis diferentes ligantes axiais (X).

Os grupos axiais influenciam diretamente a atividade catalítica porque afetam as propriedades eletrônicas do centro metálico no sistema catalisador Mn-porfirina/TBAI. Após a ativação do epóxido pelo ácido de Lewis, na etapa de formação do intermediário alcóxido, é crucial que a interação entre o catalisador e o epóxido não seja excessivamente forte. Isso ocorre porque, para que a reação prossiga e forme o carbonato, é necessário que o intermediário alcóxido seja facilmente liberado. Caso a interação entre o catalisador e o epóxido seja muito forte, ela pode impedir a liberação do intermediário alcóxido, prejudicando a formação do produto desejado, o carbonato. Portanto, a modulação adequada da acidez de Lewis do centro de manganês pelo ajuste dos substituintes nos catalisadores é crucial para garantir uma reação eficiente e seletiva.⁵¹

Em uma continuação do trabalho anterior, foi descrita uma série de novas porfirinas contendo Zn(II), Co(II) e Cu(II) (Figura 15, **10a-10c**). Estes complexos foram submetidos à avaliação catalítica na reação de cicloadição de CO₂ com epóxidos em condições suaves (30-80 °C e 1 bar de pressão de CO₂) e sem o uso de solvente. Sob condições otimizadas, esses complexos apresentaram altas conversões (>99%) e produziram seletivamente carbonato cíclico de estireno⁵².

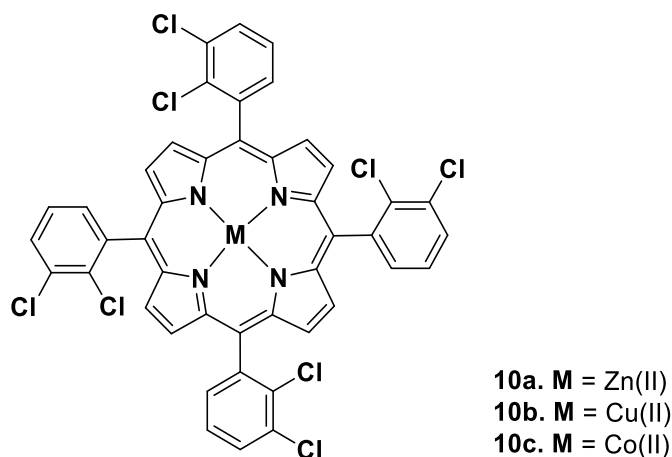


Figura 15. Complexos de 5,10,15,20-tetrakis(2,3-diclorofenil)porfirinato.

Para compreender o mecanismo da reação, uma abordagem cinética foi realizada utilizando-se o sistema **10a**/TBAB e apenas TBAB para determinar a energia de ativação (E_a) para cada um dos sistemas. Os resultados indicam um efeito sinérgico entre o catalisador e o cocatalisador, reduzindo a E_a de $63,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ utilizando apenas TBAB para $40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ no sistema **10a**/TBAB. Adicionalmente, os parâmetros termodinâmicos (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) foram determinados utilizando a equação de Eyring.

Ao investigar a influência do cocatalisador no processo de cicloadição de CO_2 e epóxidos, observou-se que, dentre os testados, a 4-dimetilaminopiridina (DMAP) destacou-se negativamente não convertendo epóxido ao carbonato cíclico correspondente, causando a inibição do sistema catalítico, despertando a curiosidade em entender este resultado. Sua capacidade de doar elétrons tanto através de ligações σ quanto π sugere que a ligação entre o centro metálico M(II) e o DMAP (M-porfirina-ligação axial com DMAP) é caracterizada por uma forte interação, dificultando a substituição de ligantes. Isso leva à formação de uma espécie inerte M(II)-porfirina-(DMAP)₂, que pode ser considerada como participante do mecanismo responsável pela inativação do sistema catalítico durante as reações com DMAP, o que foi confirmado pela estrutura cristalina da metaloporfirina de cobalto obtida durante o desenvolvimento do trabalho (Figura 16).

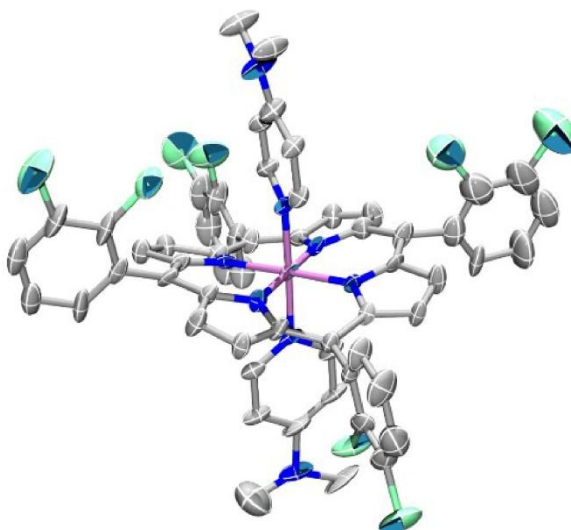
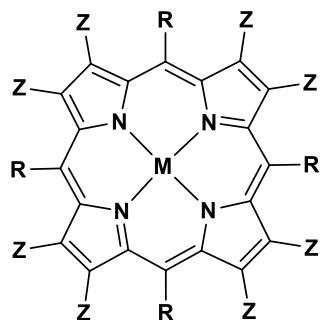


Figura 16. Estrutura obtida de cristal formada da mistura de $10c/(DMAP)_2$ (imagem retirada da referência⁵²).

Curiosamente, ao utilizar o 1-metilimidazol como cocatalisador em vez do DMAP, observou-se um comportamento semelhante, com conversão nula. Esses resultados destacam o papel do DMAP na inativação do sistema catalítico e enfatizam a influência do tipo de ligante na reatividade dos compostos investigados^{51,52}.

Em um outro trabalho, B. Noschang *et al.* apresentam um estudo abrangente sobre o desempenho catalítico de uma série de complexos de Mn(III)-porfirina (Figura 17) na reação de cicloadição de epóxidos com dióxido de carbono. Foram avaliados o desempenho catalítico e os efeitos estruturais e eletrônicos desses complexos. Os resultados mostraram que o catalisador $H_3[Mn(T_4CPP)]$ foi o mais ativo, convertendo uma série de epóxidos em pressão atmosférica de CO_2 . Além disso, foram projetados e sintetizados catalisadores β -bromados $H_3[Mn(Br_xT_4CPP)]$ para investigar a influência desses substituintes volumosos nas posições β -pirrólicas na atividade catalítica⁵³.



- 11a. $R = p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4$; $Z = \text{H}$; $M = \text{Mn(III)}$; $\text{H}_3[\text{Mn}(\text{T4CPP})]$
 11b. $R = p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4$; $Z = \text{Br}$; $M = \text{Mn(III)}$; $\text{H}_3[\text{MnBr}_8(\text{T4CPP})]$
 11c. $R = p\text{-COOCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$; $Z = \text{Br}$; $M = \text{Mn(III)-Cl}$; $[\text{MnBr}_8(\text{T4CMPP})\text{Cl}]$
 11d. $R = \text{-C}_6\text{F}_5$; $Z = \text{H}$; $M = \text{Mn(III)-Cl}$; $[\text{Mn}(\text{TPFPP})\text{Cl}]$.
 11e. $R = \text{-2-Cl,6-F-C}_6\text{H}_4$; $Z = \text{H}$; $M = \text{Mn(III)-Cl}$; $[\text{Mn}(\text{T2,6CFPP})\text{Cl}]$.
 11f. $R = p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4$; $Z = 2\text{Br, 6H}$; $M = \text{Mn(III)}$; $\text{H}_3[\text{MnBr}_2(\text{T4CPP})]$
 11g. $R = p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4$; $Z = 4\text{Br, 4H}$; $M = \text{Mn(III)}$; $\text{H}_3[\text{MnBr}_4(\text{T4CPP})]$
 11h. $R = p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4$; $Z = 6\text{Br, 2H}$; $M = \text{Mn(III)}$; $\text{H}_3[\text{MnBr}_6(\text{T4CPP})]$

Figura 17. Mn(III)-porfirinas utilizadas como catalisadores para reação de cicloadição. (Figura adaptada⁵³).

Observou-se uma correlação entre a atividade catalítica e o aumento do número de substituintes bromo nas posições β -pirrólicas do macrociclo: quanto maior o número de átomos de bromo, maior a distorção do macrociclo porfirínico e menor a conversão dos epóxidos. Foi evidenciado que os complexos de Mn(III)-porfirina β -bromados, apresentam maior acidez de Lewis devido à presença de grupos retiradores de elétrons, apresentando um desempenho inferior em comparação com os complexos não bromados devido às distorções do macrociclo porfirínico e ao impedimento estérico resultante (Figura 18).

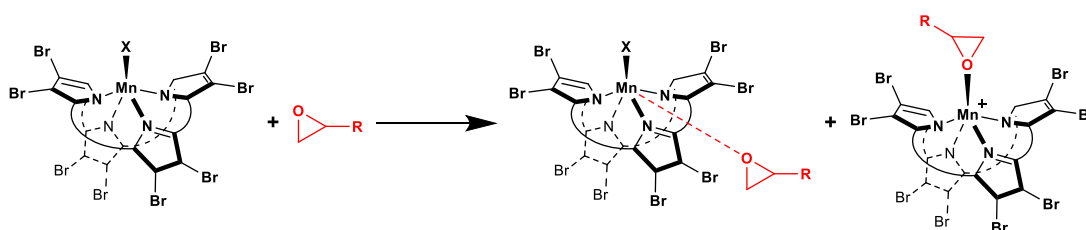


Figura 18. Possíveis espécies ativas usando catalisador $\text{H}_3[\text{Mn}(\text{Br}_8\text{T4CPP})]$. Os grupos meso-arila são omitidos para melhor visualização. (Figura adaptada⁵³).

A presença desses substituintes volumosos e retiradores de elétrons mostrou-se um parâmetro importante a ser considerado na eficiência catalítica. Além disso, os resultados destacam a importância dos fatores estruturais em conjunto com os efeitos eletrônicos ao se escolher um catalisador para essa reação, a configuração estrutural deve ser acessível suficiente para que o substrato possa ser ativado pelo sitio ativo do

catalisador, no caso o centro metálico da metaloporfirina. O catalisador ideal deve possuir uma acidez de Lewis adequada para favorecer a coordenação do epóxido e uma estrutura que não interfira na aproximação do substrato. Portanto, um equilíbrio ideal entre essas variáveis deve resultar em sistemas catalíticos mais eficientes para as reações de cicloadição de epóxidos/CO₂ visando a formação de carbonatos cíclicos.

Assim a utilização de compostos de coordenação com porfirinas atuando como catalisadores no acoplamento de CO₂ e epóxidos é uma área de pesquisa em desenvolvimento, com muitos avanços promissores nas últimas décadas. A seleção do metal de transição e a modificação estrutural da porfirina são importantes para ajustar as propriedades catalíticas do composto de coordenação e melhorar a eficiência do processo catalítico.

O estudo recente realizado por G. Faliang *et al.* aborda a síntese e aplicação de três complexos de porfirina de manganês (Figura 19) modificados com imidazol como catalisadores bifuncionais para a conversão de epóxidos e CO₂ atmosférico em carbonatos cíclicos, sem a necessidade de co-catalisadores ou solventes. Por meio da modificação das cadeias alcoxiladas com imidazol em diferentes posições da porfirina, foi possível modular a distância entre o grupo imidazol e o centro de manganês da porfirina, resultando em uma considerável alteração de suas propriedades catalíticas⁵⁴.

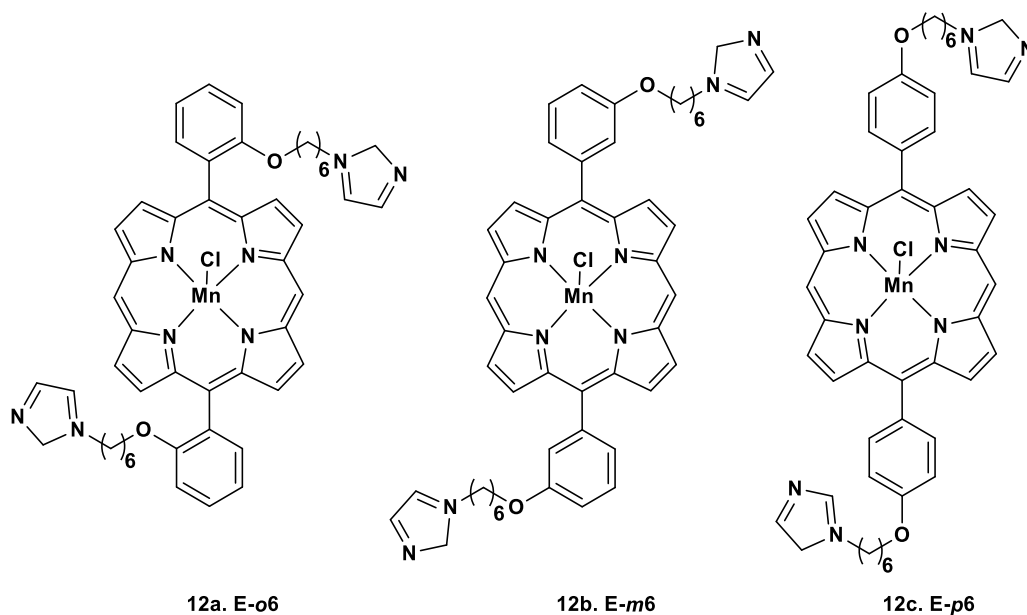


Figura 19. Metaloporfirinas modificados com bisimidazol

Destaca-se que o catalisador **12b** apresentou o melhor desempenho catalítico em condições ótimas, como evidenciado pelos resultados dos estudos cinéticos. A energia de ativação aparente (E_a) para o **12b** (E-m6) foi determinada como a mais baixa entre os catalisadores avaliados, registrando apenas $41,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Essa observação sugere que a posição relativa entre o grupo imidazol e o centro de manganês da porfirina é particularmente adequada para uma atividade catalítica otimizada.

Os resultados deste trabalho demonstram que o catalisador **12b** possibilitou a conversão eficiente de epóxidos e CO_2 em carbonatos cíclicos, com conversões de até 92% em 1 atm de CO_2 e temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, destacando a versatilidade e a eficiência deste catalisador. O estudo cinético neste trabalho foi crucial para entender como os complexos de porfirina de manganês modificados com imidazol atuam como catalisadores na conversão de epóxidos e CO_2 em carbonatos cíclicos, podendo fornecer informações sobre os mecanismos de reação, taxa de reação e eficiência catalítica dos complexos.

O trabalho apresentado por D. Wang *et. al.* concentra-se na síntese e caracterização de uma série de metaloporfirinas bifuncionais (Figura 20) como

catalisadores eficientes para a cicloadição de dióxido de carbono (CO₂) com epóxidos. Os pesquisadores sintetizaram metaloporfirinas com diferentes centros metálicos, sendo eles zinco, cobalto, manganês e magnésio, projetadas para ter em suas estruturas tanto sítios ácidos de Lewis quanto básicos, para facilitar a reação de cicloadição, sendo os sítios básicos os íons brometos, que desempenham um papel fundamental ao atuar na abertura do anel epóxido e facilitar a formação de carbonatos cíclicos, contribuindo para a eficácia das reações. Os resultados experimentais confirmaram fortemente que tanto os íons haleto quanto os centros metálicos eram sítios ativos indispensáveis. A atividade catalítica do metal aumentou na ordem Co(II) < Mn(II) < Mg(II) < Zn(II)⁵⁵.

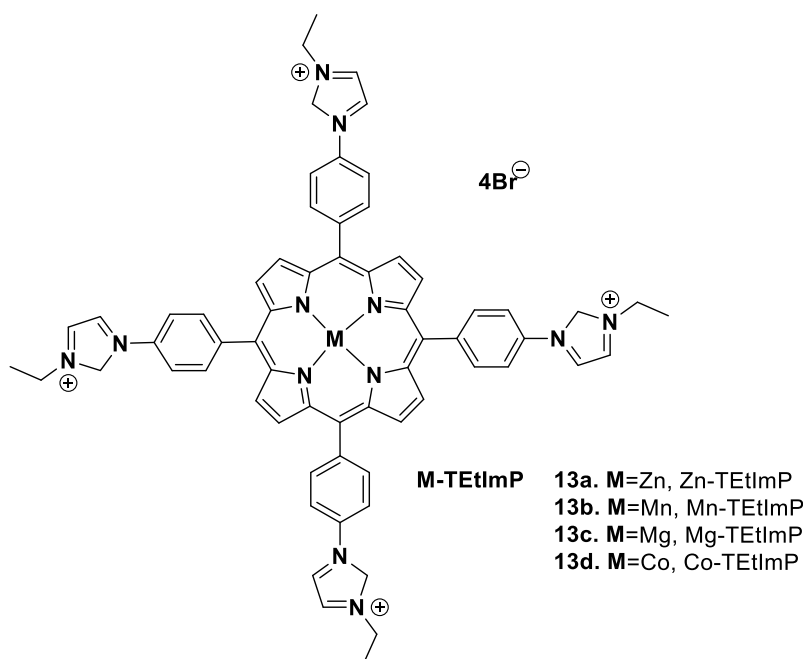


Figura 20. Metallporfirinas M-TETImP (M = Zn, Mn, Co, Mg) com os quatro grupos imidazol N-etilados

A frequência de rotação (TOF) do catalisador Zn-TETImP (**13a**) para a reação de cicloadição de CO₂ e epóxido de epocloridrina foi de 2213 h⁻¹ em (120°C, 1 MPa CO₂, 6 h). Além disso, a ampla aplicabilidade de **13a** para essa reação foi demonstrada por meio de experimentos com diferentes epóxidos, e a excelente reciclabilidade. Por fim, foi proposto um mecanismo catalítico

sinérgico de ácido de Lewis (centro metálico) e nucleófilo (Br^-) com base nos resultados catalíticos (Figura 21).

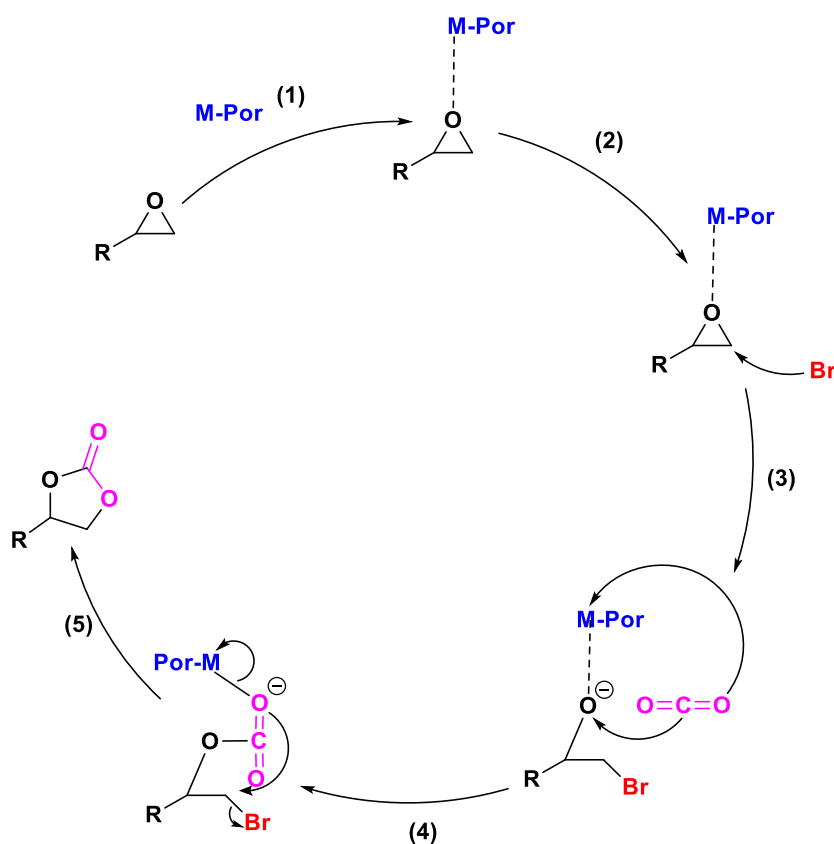


Figura 21. Proposta de mecanismo para reação de cicloadição de CO_2 em epóxidos. D. Wang *et al.* (Figura adaptada ref. ⁵⁵).

A reação de cicloadição entre dióxido de carbono e epóxidos emergiu como uma estratégia especialmente promissora, frequentemente catalisada por complexos metálicos de porfirinas e outros ligantes. A literatura destacou a influência crítica dos ligantes e cocatalisadores na eficiência e seletividade desses processos sintéticos. Além disso, a compreensão dos mecanismos e cinética dessas reações é fundamental para o desenvolvimento de abordagens sintéticas mais eficientes e ecologicamente sustentáveis.

4. Experimental

4.1. Reagentes e solventes

- a) Acetato de zinco di-hidratado $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth), acetato de manganês tetra-hidratado $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Synth), acetato de cobre mono-hidratado $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Neon), hidróxido de sódio (NaOH, Neon), Ácido Clorídrico (HCl, Neon), N,N-dimetilformamida (DMF, Neon). Nenhuma das substâncias listadas foi submetida a tratamento prévio antes de serem utilizadas.
- b) As porfirinas utilizadas neste trabalho como precursoras para a preparação das metaloporfirina de zinco, cobre e manganês, são $\text{H}_2\text{T4CPP}$ e $\text{H}_2\text{T4SPP}$, foram adquiridas comercialmente da empresa ALDRICH e utilizadas sem tratamento prévio (Figura 22).

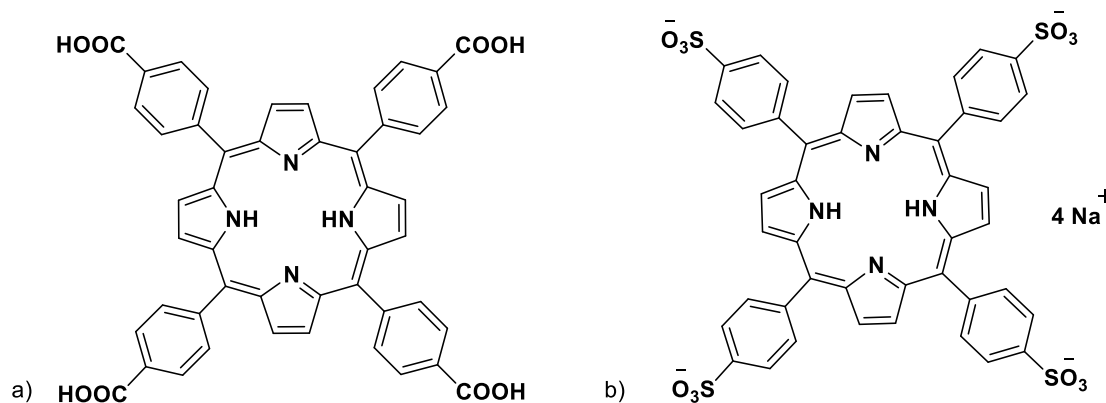


Figura 22. a) 5,10,15,20-Tetraquis(4-carboxifenil)porfirina ($\text{H}_2\text{T4CPP}$), b) 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina ($\text{H}_2\text{T4SPP}$).

- c) Para a utilização geral, como solvente ou eluente, acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), n-hexano (C_6H_{14}) e diclorometano (CH_2Cl_2) foram submetidas à destilação simples.
- d) Os produtos obtidos a partir da reação de cicloadição de CO_2 e epóxidos, foram purificados por meio de cromatografia em coluna, utilizando uma fase

estacionária de sílica gel (70-230 mesh) e uma eluição com uma mistura de hexano e acetato de etila em proporções adequadas para cada caso. A pureza dos produtos foi avaliada inicialmente por cromatografia em camada delgada (CCD) e posteriormente confirmada por meio de técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H e ^{13}C e Espectrometria de Massas de alta resolução (EMAR). Na CCD, foram empregadas placas de sílica gel comerciais Alugram XTRA (Macherey-Nagel), sendo reveladas por meio de exposição à luz ultravioleta, vapor de iodo e/ou uma solução de vanilina/ácido sulfúrico.

4.2. Equipamentos

4.2.1. Espectrofotômetro de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível

O espectrofotômetro Lambda 45 da PerkinElmer localizado no Instituto de Química, na Universidade Federal de Goiás e o espectrofotômetro HP 8453A diode-array foram utilizados para registrar os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível, sendo a faixa de varredura de 190 a 1100 nm e o caminho óptico da cubeta de quartzo de 10 mm. Este último está localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram coletados em pastilha de KBr na região de $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$, varredura de 8 scans e 4 cm^{-1} de resolução em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR localizado na Central de Análises Multiusuário (CAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

4.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^1H (RMN ^1H) e ^{13}C (RMN ^{13}C)

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrofotômetro Bruker Avance III com frequência de 500 MHz para núcleos de ^1H e ^{13}C , localizado no Laboratório de RMN do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente de 20 °C e os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) calibrados com relação ao padrão interno tetrametilsilano (0,0 ppm). O espectrofotômetro Bruker AVANCE NEO 400 com frequência de 400 MHz fica localizado no LaRCAM do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

4.2.4. Análise termogravimétrica

As curvas TG das porfirinas e complexos porfirínicos foram obtidas em um DTG-60H Shimadzu. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica da UFMG. As medidas foram realizadas de 25 a 700 °C, em cadinhos de alumina, sob atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.2.5. Espectrometria de massas de alta resolução (EMAR)

As amostras foram preparadas na concentração 50 ppm em metanol. Os espectros de massas de alta resolução foram adquiridos por infusão direta das amostras, utilizando-se um espectrômetro de massas Q-Exactive (ThermoScientific), com fonte H-ESI, operando em modo positivo e negativo nas seguintes condições: full scan m/z 100 - 1200 (variando dentro desta faixa conforme a m/z de interesse para cada amostra), resolução 70.000, spray voltage 2,0 kV (dependendo da amostra e voltagem aplicada), fluxo de 20 $\mu\text{L min}^{-1}$, gás de bainha 10, temperatura do capilar 300 °C, temperatura do gás auxiliar 37 °C, s-lens 55. Localizado no CRTi, Parque Tecnológico Samambaia, campus samambaia – Universidade Federal de Goiás.

4.2.6. Análise elementar

A análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos porfirínicos obtidos foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar da Universidade Federal de Minas Gerais em um equipamento Perkin Elmer, modelo PE2400 Série II.

4.3. Síntese das metaloporfirinas derivadas de H₂T4CPP e H₂T4SPP

Na seção a seguir, serão descritos, detalhadamente, os processos de síntese dos complexos metaloporfirínicos.

4.3.1. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Zn(T4CPP)]

A reação de metalação da H₂T4CPP com íon metálico de zinco foi realizada através de adaptações de um método já descrito por Adler *et al.*^{56,57}. A H₂T4CPP (140 mg; 0,178 mmol) foi dissolvida em 10 mL N,N-dimetilformamida (DMF) e a solução foi refluxada por 15 min sob agitação magnética. Após esse tempo, adicionou-se 10 mL de uma solução de acetato de zinco em DMF (194,30 mg; 0,885 mmol). A reação foi mantida sob aquecimento (~100 °C) e agitação magnética por 4 h, sendo monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível. O término da reação foi identificado quando não houve alterações de deslocamento na banda de Soret e ocorreu a diminuição das bandas Q para a metaloporfirina, conforme evidenciado no espectro de absorção visível.

A mistura de reação foi submetida a um processo de lavagem por meio da filtração do sólido. A mistura foi vertida em um funil de placa de vidro sinterizado nº 4. O sólido retido foi lavado com água destilada (3 x 40 mL), seguido por uma lavagem com 10 mL de éter etílico. Em seguida, a porfirina sólida foi dissolvida com 50 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹. A porfirina recolhida foi então precipitada novamente utilizando uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e filtrada através de um funil de placa de vidro sinterizado nº 4 para purificação adicional.

Este procedimento de precipitação-solubilização foi repetido por mais quatro vezes. Por fim, o sólido foi lavado apenas com água e, após sua secagem, ele foi mantido em dessecador com P₂O₅ sob vácuo. O produto foi caracterizado por IV e UV-vis.

[Zn(T4CPP)]. Rendimento: 114 mg, 74%. IV (KBr): 3408, 1658, 1605, 1542, 1406, 998, 795, 772, 715. UV-vis em tampão fosfato (pH=10,9), λ_{\max} , nm: 423, 557, 598.

4.3.2. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Zn(T4SPP)]

A reação de metalação da H₂T4SPP com zinco foi realizada através de adaptações de um método já descrito por Adler *et al.*⁵⁸⁻⁶⁰. A H₂TS4PP (16,53 mg; 0,016 mmol) foi dissolvida em 5 mL de DMF e a solução foi mantida sob aquecimento (~100 °C) por 15 min sob agitação magnética. Após esse tempo, foram adicionados 5 mL de DMF com acetato de zinco (35,12 mg; 0,16 mmol). A reação foi mantida sob aquecimento (~100 °C) e agitação magnética por 4 h, sendo monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do visível.

Terminada a reação, o sólido formado foi separado por filtração. A mistura foi vertida em um funil de placa de vidro sinterizado nº 4. O produto bruto foi lavado com hexano (3 x 40 mL), e em seguida, o sólido foi coletado com uma mistura clorofórmio:metanol (1:2). O solvente foi evaporado no evaporador rotatório e o sólido de cor roxa, após sua secagem, foi mantido em dessecador com P₂O₅ sob vácuo. Os produtos foram caracterizados por IV e UV-vis.

[Zn(T4SPP)]. Rendimento: 14,3 mg, 89 %. IV (KBr): 3512, 1592, 1399, 1338, 1193, 1121, 1039, 1001, 740, 633. UV-vis em tampão fosfato (pH=10,9), λ_{\max} , nm: 422, 556, 596.

4.3.3. Obtenção do complexo metaloporfirínico H₃[Mn(T4CPP)]

A metalação da H₂T4CPP foi realizada através de adaptações de um método já descrito por Adler *et al.* ⁶⁰⁻⁶². Primeiramente, a H₂T4CPP (50,0 mg, 0,0630 mmol) foi dissolvida em 20 mL de DMF e aquecida (~100 °C) sob agitação magnética por 5 min. Em seguida, foi adicionado Mn(CH₃COO)₃.4H₂O (155 mg, 0,63 mmol), em excesso molar de 10 vezes, dissolvido em 5 mL de DMF. A mistura de reação foi mantida sob aquecimento (~100 °C) e agitação magnética por 24 h e monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do visível e por cromatografia de camada delgada (Al₂O₃ neutra e (CH₃)₂CO:H₂O na proporção 2:1).

Após a reação, éter etílico foi adicionado à mistura, formando um precipitado que foi filtrado sob pressão reduzida, em funil de Büchner, e lavado com água destilada até que o pH do sobrenadante estivesse próximo a 7. A porfirina base livre, que não reagiu, foi extraída passando-se pelo funil uma solução de acetona:água (1:1). O sólido resultante foi lavado com água destilada, em seguida com éter e, finalmente, seco sob vácuo. A H₃[Mn(T4CPP)] obtida foi mantida em dessecador com P₂O₅ e caracterizada por espectroscopia de absorção UV-vis e IV.

H₃[Mn(T4CPP)]. Rendimento: 15,3 mg, 79%. IV (KBr): 3667, 1698, 1605, 1532, 1386, 1263, 1011, 798, 715. UV-vis em tampão fosfato (pH =10,9), λ_{max} nm:468, 566, 600.

4.3.4. Obtenção do complexo metaloporfirínico H₃[Mn(T4SPP)]

O método de metalação da H₂T4SPP com manganês foi realizada através de adaptações de um método já descrito por Adler *et al.*^{36,60}. A H₂T4SPP (Aldrich, 65,0 mg, 0,063 mmol) foi dissolvida em 10 mL de DMF. A solução resultante foi aquecida sob agitação magnética a ~100 °C durante 5 min. Em seguida, foi adicionado Mn(CH₃COO)₃.4H₂O (155,0 mg, 0,63 mmol) em excesso molar de 10 vezes, dissolvido em 5 mL de DMF. A mistura de reação foi mantida sob aquecimento (~100 °C) e agitação magnética durante 24 h e foi monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis e por cromatografia de camada delgada (SiO₂, CHCl₃:CH₃OH na proporção 1:2) revelada em câmara de UV.

Após a conclusão da reação, o sólido foi coletado por filtração. O produto bruto foi dissolvido em uma pequena quantidade de clorofórmio:metanol (1:2) e purificado em uma coluna de sílica gel (mesh 70 – 230), utilizando a mesma mistura de solventes como eluente. Em seguida, o solvente das frações verdes correspondentes à H₂T4SPP foi eliminado. As frações contendo a porfirina de manganês foram unidas e tiveram o solvente removido em evaporador rotatório. A porfirina H₃[Mn(T4SPP)] obtida foi dissolvida com metanol e passado em uma coluna de resina de troca iônica Dowex 50X2- 200 (H⁺). O solvente foi eliminado no evaporador rotatório e a H₃[Mn(T4SPP)] (verde-amarronzada) foi mantida em um dessecador com P₂O₅ e caracterizada por espectroscopia de absorção UV-vis e IV.

H₃[Mn(T4SPP)]. Rendimento: 20,7 mg, 98%. IV (KBr): 3671, 1696, 1396, 1177, 1210, 1127, 1034, 1004, 805, 739, 636 . UV-vis em tampão fosfato (pH =10,9), λ_{max}, nm:466, 562, 597

4.3.5. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Cu(T4CPP)]

Foi conduzida a reação de metalação da H₂T4CPP utilizando acetato de cobre como reagente, realizada através de adaptações de um método já

descrito por Adler *et al.*^{56,60}. Inicialmente, a H₂T4CPP (31,6 mg; 0,04 mmol) foi dissolvida em 10 mL de dimetilformamida e a solução resultante foi mantida sob ~100 °C por 15 min sob agitação magnética. Em seguida, uma solução contendo 36,3 mg (0,2 mmol) de acetato de cobre Cu(CH₃COO)₂.H₂O em dimetilformamida foi adicionada à mistura de reação. A reação foi mantida sob aquecimento (~100 °C) e agitação magnética por 5 h, sendo monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do visível.

Após o término da reação, a mistura de reação foi resfriada até a precipitação da porfirina. Em seguida, o sólido foi retido em funil de placa de vidro sinterizado n° 4 e lavado com água destilada gelada (3 x 40 mL). O produto resultante foi seco e mantido em dessecador com P₂O₅ sob vácuo. A caracterização do produto foi realizada por IV e UV-vis.

[Cu(T4CPP)]. Rendimento: 28,6 mg, 84 %. IV (KBr): 3628, 1702, 1605, 1539, 1403, 1343, 1004, 772, 719. UV-vis em tampão fosfato (pH =10,9), λ_{max} , nm: 413, 543.

4.3.6. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Cu(T4SPP)]

A reação de metalação da H₂T4SPP com acetato cobre foi realizada através de adaptações de um método já descrito por Adler *et al.*^{56,60}. Primeiramente, 50,0 mg (0,048 mmol) de H₂T4SPP foram dissolvidos em 10 mL de DMF e a solução foi mantida a ~100 °C sob agitação magnética por 15 min. Em seguida, foi adicionada uma solução de cloreto de cobre (83,33 mg; 0,48 mmol) em DMF (10 mL). A reação foi mantida sob aquecimento (~100 °C) e agitação magnética por 4 h e monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do visível. Após, a mistura de reação foi vertida em funil de placa de vidro sinterizado n° 4 e o sólido retido foi lavado com água destilada (3 x 40 mL) seguida por lavagem com hexano (3 x 10 mL). O sólido resultante foi, por fim, lavado apenas com água e seco antes de ser mantido em dessecador com P₂O₅ sob vácuo. O produto foi caracterizado por IV e UV-vis.

[Cu(T4SPP)]. Rendimento: 34 mg, 64 %. IV (KBr): 3498, 1632, 1399, 1190, 1127, 1037, 1004, 802, 735, 636. UV-vis em tampão fosfato (pH =10,9), λ_{max} , nm: 412, 541.

4.4. Catálise homogênea para fixação química de CO₂ em epóxido

Em um procedimento padrão, um balão de fundo redondo de 10 mL foi carregado com o catalisador, o cocatalisador e o epóxido. Posteriormente, foi carregado com dióxido de carbono a uma pressão de 1 atm, utilizando um balão de gás, e a reação foi realizada sob as condições pré-determinadas (Figura 23). Após o tempo de reação determinado, a reação foi interrompida, o sistema foi resfriado até atingir a temperatura ambiente e uma amostra da mistura de reação bruta foi coletada e dissolvida em CDCl₃ para análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). A conversão da reação foi determinada com base na espectroscopia de RMN ¹H da mistura de reação bruta obtida.^{53,63}

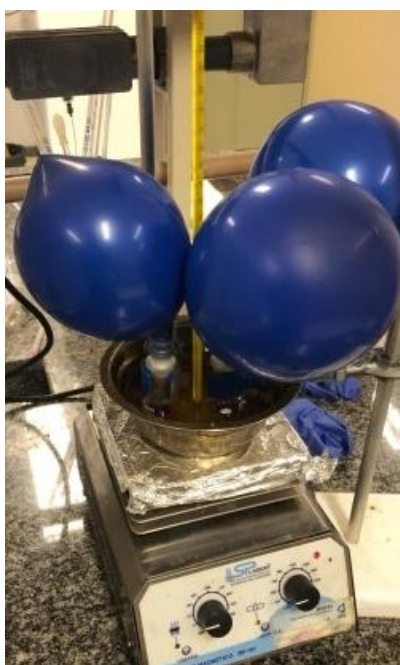
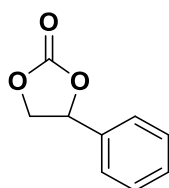


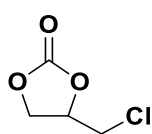
Figura 23. Sistema de reação catalítica para a produção de carbonato cíclico a partir de epóxido e CO₂ sob pressão atmosférica.

4.5. Purificação dos carbonatos cíclicos por coluna cromatográfica

O procedimento de purificação em coluna cromatográfica com sílica gel (70 – 230 Mesh) foi utilizado para isolar os produtos desejados, que são os carbonatos cíclicos. A mistura de hexano e acetato de etila foi escolhida como solvente eluente. Os carbonatos cíclicos foram eluídos em momentos diferentes, com base em sua afinidade com a fase estacionária (Sílica Gel 70 – 230 mesh). Os compostos com maior afinidade foram retidos por mais tempo, enquanto os compostos com menor afinidade foram eluídos mais rapidamente, permitindo a separação dos produtos desejados. Após a eluição, os produtos foram coletados em frações separadas e analisados para determinar o rendimento dos carbonatos cíclicos. O rendimento foi calculado com base na quantidade de produto em relação à quantidade inicial de reagentes utilizados e à massa final do carbonato. Os produtos isolados foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C e Espectrometria de massas com ionização por ESI. Abaixo segue os dados de caracterização dos carbonatos cíclicos.



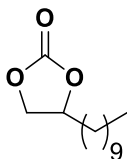
Carbonato de estireno: ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48 – 7.42 (m, 3H, ArH), 7.39 – 7.35 (m, 2H, ArH), 5,68 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H, OCH), 4,80 (dd, $J = 16,8$, 8,1 Hz, 1H, OCH_2), 4,35 (dd, $J = 16,4$, 7,9 Hz, 1H, OCH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 154.75, 135.81, 129.74, 129.25, 125.84, 77.96, 71.14. (MS-ESI, $[\text{M}^+]$) $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$: $m/z = 165,05457$ experimental, $m/z = 165,16800$ teórico, Rendimento 89%.



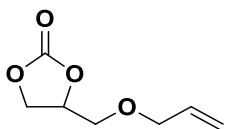
Clorometil-1,3-dioxolan-2-ona: ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 5.00 – 4.90 (m, 1H, OCH), 4.59 (dd, $J = 8.8$, 8.2 Hz, 1H, OCH_2), 4.43 (dd, $J = 8.8$, 5.7 Hz, 1H, OCH),

3.75 (ddd, 2H, ClCH₂). ¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ 154.05, 74.20, 66.99, 43.52. Rendimento 94%.

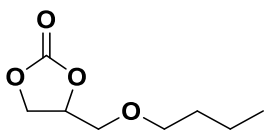
4-decil-1,3-dioxolan-2-ona: ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 4,75 – 4,67 (m, 1H, OCH), 4,54 (t, *J* = 8,3 Hz, 1H, OCH₂), 4,08 (dd, *J* = 15,5, 8,3 Hz, 1H, OCH₂), 1,90 – 1,65 (m, 2H, CH₂CH₂CH), 1,52 – 1,23 (m, 16H, CH₃ (CH₂)₈), 0,90 (d, *J* = 13,9 Hz, 3H, CH₃). ¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ 155.09, 77.07, 69.40, 33.90, 31.88, 29.53, 29.45, 29.34, 29.28, 29.15, 24.37, 22.67, 14.10. (MS-ESI, [M⁺]) C₁₃H₂₅O₃: *m/z* = 229,17966 experimental, *m/z* = 229,34000 teórico, Rendimento 90%.



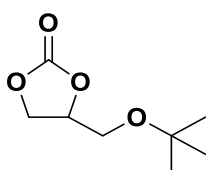
4-[(Eteniloxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 5,96 – 5,83 (m, 1H, CH₂=CH₂), 5,23 (dd, *J* = 17,4, 10,6 Hz, 2H, CH₂=CH₂), 4,91 – 4,72 (m, 1H, OCH), 4,52 (t, *J* = 16,7 Hz, 1H, OCH₂), 4,41 (dd, *J* = 14,5, 6,2 Hz, 1H, OCH₂), 4,15 – 4,01 (m, 2H, OCH₂), 3,7 (dd, 15,0, 11,0 Hz, 1H, OCH₂), 3,64 (dd, *J* = 14,7, 11,0 Hz, 1H, OCH₂). ¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ 156.16, 133.64, 118.03, 74.99, 72.67, 68.85, 66.32. (MS-ESI, [M⁺]) C₈H₁₄NaO₄: *m/z* = 197,18577 experimental, *m/z* = 197,07837 teórico, Rendimento 89%.



3-butoxi-1,2-propileno: ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 4,93 – 4,75 (m, 1H, OCH), 4,51 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, OCH₂), 4,41 (t, *J* = 8,4 Hz, 1H, OCH₂), 3,66 (ddd, *J* = 25,8, 15,1, 10,9 Hz, 2H, OCH₂), 3,58 – 3,48 (m, 2H, OCH₂), 1,68 – 1,51 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,45 – 1,31 (m, 2H, CH₂CH₂), 0,94 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H, CH₃). ¹³C RMN

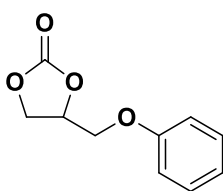


(126 MHz, CDCl₃) δ 154.98, 75.09, 71.93, 69.65, 66.33, 31.53, 19.16, 13.83. (MS-ESI, [M⁺]) C₈H₁₄NaO₄: m/z = 197,07817 experimental, m/z = 197,18577 teórico, Rendimento 93%.

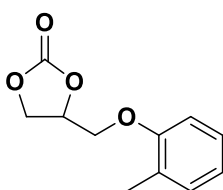


4-[(terc-butoxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona: ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 4,81 – 4,75 (m, 1H, OCH), 4,49 (t, *J* = 8,4 Hz, 1H, OCH₂), 4,40 (dd, *J* = 14,1, 8,2 Hz, 1H, OCH₂), 3,61 (dd, *J* = 14,9, 10,3 Hz, 1H, OCH₂), 3,56 (dd, *J* = 13,8, 10,3 Hz, 1H, OCH₂), 1,21 (s, 9H, C(CH₃)₃). ¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ 155.19, 75.20, 73.89, 66.57, 61.29, 27.29. (MS-ESI, [M⁺]) C₈H₁₄NaO₄: m/z = 197,07837 experimental, m/z = 197,18577 teórico.

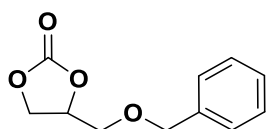
4-(Fenoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona: ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7,29 – 7,21 (m, 2H, ArH), 7,01 – 6,90 (m, 1H, ArH), 6,88 – 6,82 (m, 2H, ArH), 5,02 – 4,88 (m, 1H, OCH), 4,55 (t, *J* = 8,4 Hz, 1H, OCH₂), 4,48 (dd, *J* = 14,4, 8,6 Hz, 1H, OCH₂), 4,17 (dd, *J* = 14,8, 10,6 Hz, 1H, OCH₂), 4,11 (dd, *J* = 14,0, 10,6 Hz, 1H, OCH₂). ¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ 147.11, 129.71, 122.04, 114.61, 74.04, 66.88, 66.26. (MS-ESI, [M⁺]) C₁₀H₁₀O₄Na: m/z = 217,04683 experimental, m/z = 217,17577 teórico, Rendimento 80%.



1,2-propanodiol, 3-(o-toliloxi): ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7,21 – 7,14 (m, 2H, ArH), 6,93 (td, *J* = 14,8, 7,4 Hz, 1H, ArH), 6,84 – 6,70 (m, 1H, ArH), 5,17 – 4,94 (m, 1H, OCH), 4,73 – 4,47 (m, 2H, OCH₂), 4,27 (dd, *J*



= 14,3, 10,6 Hz, 1H, OCH₂), 4,13 (dd, $J = 13,6, 10,6$ Hz, 1H, OCH₂), 2,22 (s, 3H, ArCH₃), ¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ 155.74, 154.71, 131.11, 127.12, 126.87, 121.70, 110.83, 74.16, 67.02, 66.24, 15.98. (MS-ESI, [M⁺]) C₁₁H₁₂NaO₄ : m/z = 231,06239 experimental, m/z = 231,20277 teórico, Rendimento 96%.



4-(Benziloximetil)-1,3-dioxolano-2-ona: ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7,40 – 7,29 (m, 5H, ArH), 4,86 – 4,77 (m, 1H, OCH), 4,61 (dd, $J = 22,6, 12,1$ Hz, 2H, OCH₂), 4,48 (t, $J = 8,3$ Hz, 1H, OCH₂), 4,39 (dd, $J = 8,3, 6,1$ Hz, 1H, OCH₂), 3,69 (dd, $J = 15,0, 10,8$ Hz, 2H, ArCH₂). ¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ 154.88, 137.03, 128.60, 128.12, 127.78, 74.95, 73.75, 68.82, 66.31. (MS-ESI, [M⁺]) C₁₁H₁₂NaO₄: m/z = 231,06250 experimental, m/z = 231,20277 teórico, Rendimento 81%.

4.6. Estudo cinético para formação de carbonato cíclico

O estudo cinético para a reação de cicloadição de CO₂ e óxido de estireno utilizando [Zn(T4CPP)] como catalisador e TBAB como cocatalisador, envolveu a análise da formação do carbonato de estireno ao longo do tempo, em diferentes temperaturas, que foram analisadas por RMN para determinação de conversão do epóxido no respectivo carbonato.

Foi preparada uma solução contendo [Zn(T4CPP)] e TBAB nas condições otimizadas, utilizando o próprio óxido de estireno como solvente da reação. As concentrações dos reagentes foram mantidas constantes em cada experimento. O estudo foi realizado em cinco diferentes temperaturas: 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C. Isso permitiu a observação da influência da

temperatura na cinética da formação do carbonato. Em cada temperatura, foram tomadas amostras em intervalos de uma hora. As amostragens permitiram acompanhar a evolução da reação ao longo do tempo.

Através da análise dos dados experimentais de cinética em diferentes temperaturas (40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C), a energia de ativação E_a foi determinada ao ajustar os dados experimentais à Equação de Arrhenius, permitindo assim a obtenção desse parâmetro essencial para compreender a barreira energética para a ativação do epóxido.

Os parâmetros termodinâmicos foram avaliados usando a Equação de Eyring, que está relacionada à teoria do estado de transição e permite a determinação de parâmetros termodinâmicos, como a entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e a entropia de ativação (ΔS^\ddagger) para a reação, que são fundamentais para obtenção da energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger).

5. Resultados e Discussões

A obtenção de carbonatos cíclicos foi conduzida por meio da reação de cicloadição entre CO_2 e epóxidos, empregando-se catalisadores metaloporfirínicos, nomeadamente $[\text{M}(\text{T4CPP})]^{n+}$ (tetra(p-carboxifenil)porfirina) e $[\text{M}(\text{T4SPP})]^{n+}$ (tetra(p-sulfonatofenil)porfirina), com M podendo ser íons Mn(III), Cu(II) e Zn(II). A utilização desses catalisadores porfirínicos do tipo T4CPP e T4SPP surge como uma estratégia promissora para a obtenção de compostos de valor agregado a partir do CO_2 , com potencial para auxiliar na redução da dependência de recursos não renováveis e mitigar o impacto ambiental associado aos processos de síntese química convencional.

5.1. Obtenção dos complexos metaloporfirínicos

Complexos metaloporfirínicos têm sido amplamente estudados na química de coordenação devido às suas propriedades únicas e aplicações como catalisadores, construção de sensores e materiais eletrônicos. A obtenção desses compostos pode ser realizada por vários métodos sintéticos, cada um com suas vantagens e desafios. Nesta seção da tese, são descritos e discutidos os métodos utilizados para sintetizar os complexos metaloporfirínicos, destacando os reagentes, as condições de reação e os procedimentos experimentais. O objetivo desta seção é fornecer uma discussão abrangente a respeito da síntese dos complexos metaloporfirínicos utilizados neste trabalho, que são fundamentais para a compreensão dos resultados apresentados nas seções posteriores.

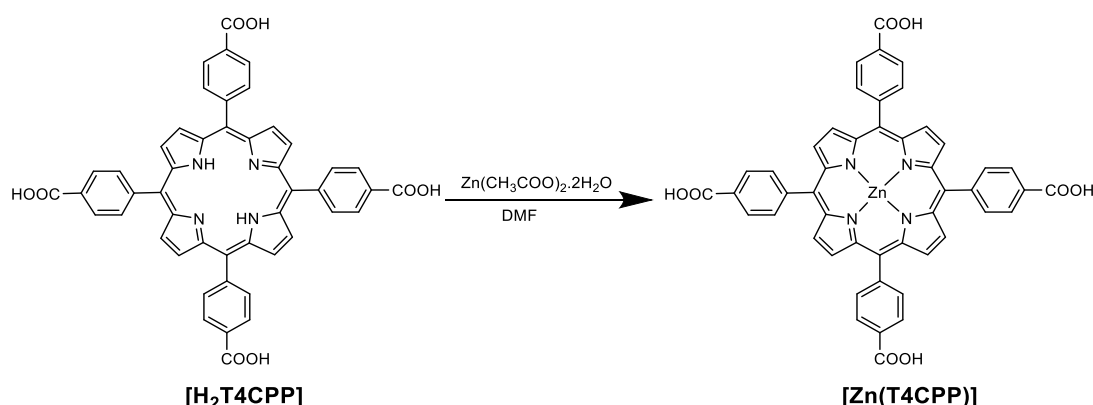
Uma característica para os compostos obtidos que merece atenção é que no anel macrocíclico das porfirinas, que contém quatro anéis pirrólicos, o efeito de retrodoação π é observado quando ácidos duros são coordenados à cavidade central da porfirina (como os íons Zn^{2+} , Mn^{3+} e Cu^{2+})^{64,65}. Nesse processo, ocorre a doação de elétrons do átomo de nitrogênio da base de

Lewis (macrociclo porfirínico) para o íon metálico e, em seguida, há a retrodoação dos elétrons π do metal para o anel porfirínico, que aumenta a densidade eletrônica da estrutura e estabilizando o complexo formado.

Esse efeito é importante para explicar as propriedades dos complexos de metais de transição com ligantes orgânicos, como as porfirinas, que têm aplicações em diversas áreas, tornando-as estruturas mais robustas.

5.1.1. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Zn(T4CPP)]

Através da reação de metalação da H₂T4CPP foi possível obter o complexo de metaloporfirínico de zinco (Esquema 3), com altos rendimentos após o produto purificado.



Esquema 3. Obtenção da metaloporfirina [Zn(T4CPP)], meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozínco(II).

A metalação da porfirina ocorreu conforme esperado, apresentando um rendimento de 74%. Inicialmente foi preparada uma solução da porfirina em DMF, em seguida, adicionada uma solução de acetato de zinco em DMF. Durante os instantes iniciais da reação, um sólido precipitou, indicando a formação do complexo metálico. Isso é um sinal positivo de que a reação de metalação ocorreu eficientemente, resultando na incorporação do metal na

estrutura da porfirina. O rendimento satisfatório é importante para a obtenção de uma quantidade significativa do produto desejado em relação aos reagentes de partida.

Os resultados obtidos a partir da espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) estão registrados na (Tabela 1 e Figura 24). O espectro da H₂T4CPP apresenta bandas características de uma porfirina base livre. A banda mais intensa, conhecida como banda Soret ou banda B, ocorre próximo a 400 nm e é responsável pela absorção mais forte no espectro. Além disso, quatro bandas de menor intensidade, chamadas de bandas Q, são observadas na região de 500 a 700 nm. Essas bandas Q surgem de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e são características das porfirinas. O espectro da porfirina metalada [Zn(T4CPP)] mostra um deslocamento do comprimento de onda da banda Soret e o desaparecimento de duas bandas Q associado à forte interação entre orbitais π da porfirina (ligante) e os orbitais do metal conferindo um aumento de simetria da estrutura do composto indicando a metalação.

Tabela 1. Dados de espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis para H₂T4CPP e [Zn(T4CPP)] em solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ (pH 10,9).

Porfirina	Comprimento de Onda (nm)				
	414 (Soret)	519	555	581	638
H ₂ T4CPP	414 (Soret)	519	555	581	638
[Zn(T4CPP)]	423 (Soret)	-	557	598	-

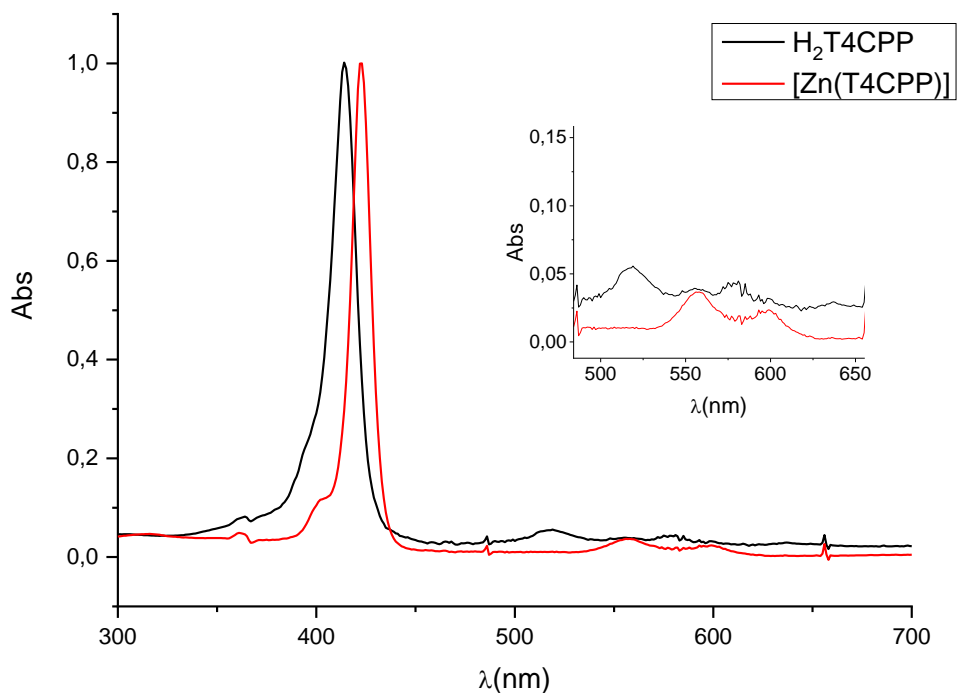
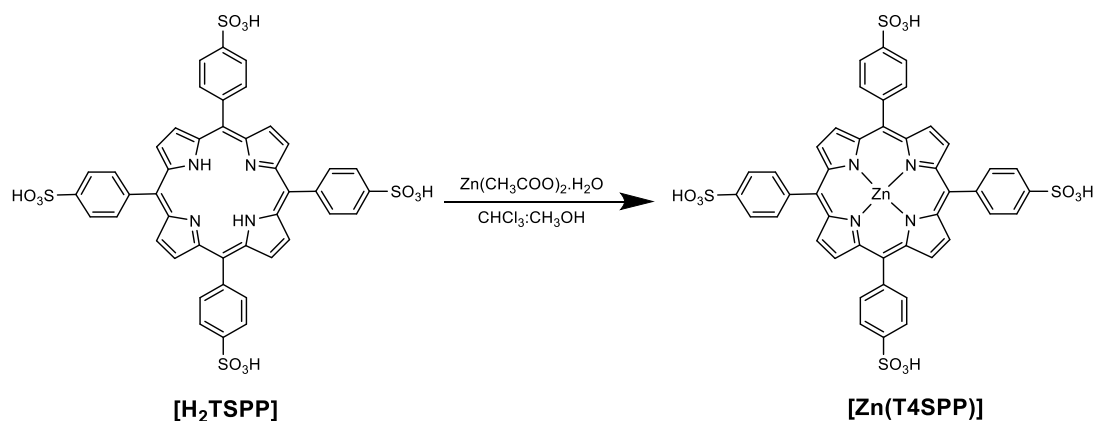


Figura 24. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível dos compostos [Zn(T4CPP)]e H₂T4CPP, em solução tampão fosfato (pH 10,9).

5.1.2. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Zn(T4SPP)]

A metalação da porfirina H₂T4SPP com zinco (Esquema 4), levou à formação da metaloporfirina [Zn(T4SPP)] com bom rendimento de 89%. A metalação da porfirina ocorreu de maneira semelhante à obtenção do complexo porfirínico [Zn(T4CPP)]. A dissolução tanto da porfirina quanto do sal metálico é crucial porque permite que esses componentes se dispersam uniformemente na solução reacional. Isso é fundamental para que os reagentes possam interagir de maneira eficaz durante o processo de metalação, onde o metal é incorporado na estrutura da porfirina. A solubilização adequada também facilita a reação química e favorece a formação do complexo metalado desejado com eficiência.



Esquema 4. Obtenção da metaloporfirina [Zn(T4SPP)], meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinatozinco(II).

A caracterização inicial da metaloporfirina foi realizada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) (Tabela 2, Figura 25). Assim como a metaloporfirina [Zn(T4CPP)], a utilização da porfirina H₂T4SPP gerou diferenças no comprimento de onda das bandas Soret e bandas Q. O espectro da porfirina [Zn(T4SPP)] mostra um deslocamento do comprimento de onda da banda Soret e o desaparecimento de duas bandas Q associado à forte interação entre orbitais π da porfirina (ligante) e os orbitais do metal conferindo um aumento na simetria da estrutura do composto, indicando sua metalação.

Tabela 2. Dados de espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis para H₂T4SPP e [Zn(T4SPP)] em solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ (pH 10,9).

Porfirina	Comprimento de Onda (nm)				
	H ₂ T4SPP	414 (Soret)	516	554	581
[Zn(T4SPP)]	422 (Soret)	-	556	596	-

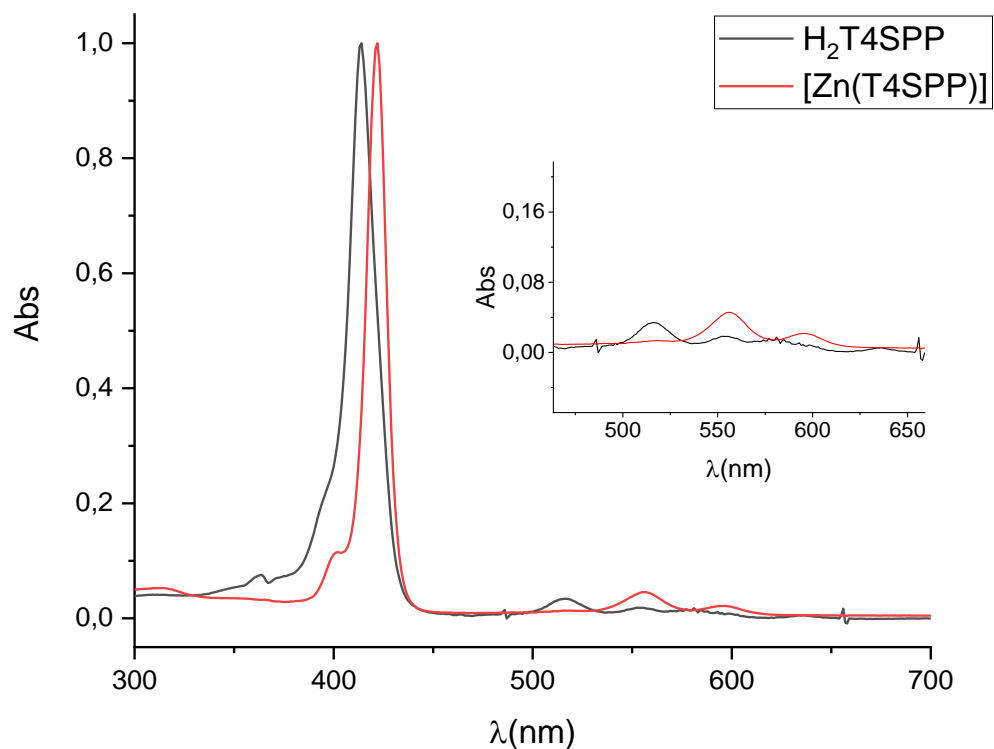
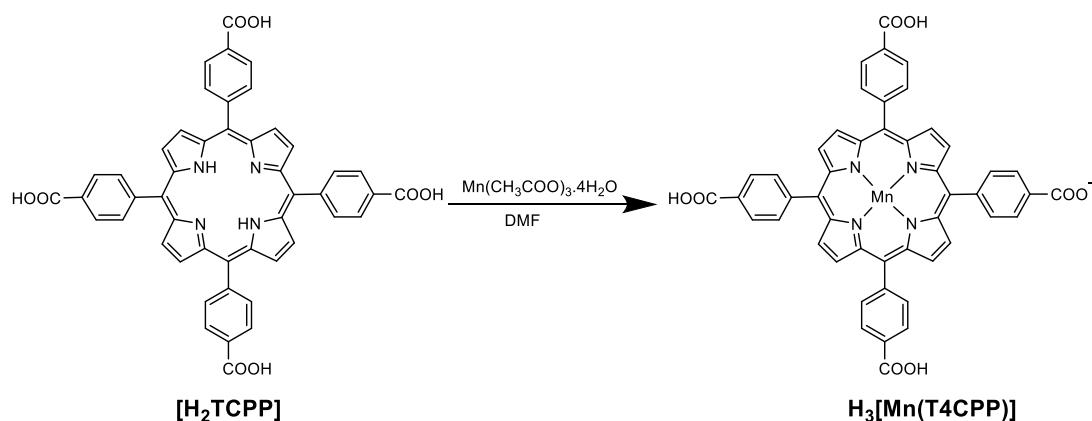


Figura 25. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto $[Zn(T4SPP)]$ e de sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).

5.1.3. Obtenção dos complexos metaloporfirínicos $H_3[Mn(T4CPP)]$

A partir da reação de metalação da H_2T4CPP foi possível obter o complexo metaloporfirínico de $H_3[Mn(T4CPP)]$ (Esquema 5), com altos rendimentos de 79% após o produto purificado. A síntese de metalação da porfirina se comportou-se de maneira semelhante à obtenção do complexo porfirínico $[Zn(T4CPP)]$.



Esquema 5. Obtenção da metaloporfirina $\text{H}_3\text{[Mn(T4CPP)]}$, meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirinatomanganês(III).

A análise por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta, mostra a comparação do espectro da porfirina base livre com o espectro do produto obtido da reação, sendo possível confirmar a obtenção da metaloporfirina $\text{H}_3\text{[Mn(T4CPP)]}$. Os resultados registrados na (Tabela 3 e Figura 26) mostram o comportamento espectroscópico da porfirina $\text{H}_2\text{T4CPP}$ em comparação com a $\text{H}_3\text{[Mn(T4CPP)]}$. Entre 350 a 450 nm, as bandas de transferência de carga que aparecem para os complexos metaloporfirínicos $\text{H}_3\text{[Mn(T4CPP)]}$ (Tabela 3e Figura 26) e $\text{H}_3\text{[Mn(T4SPP)]}$ (Tabela 4, Figura 27) são atribuídas à interação entre o metal de transição (Mn^{3+}) e o ligante porfirínico. Essas bandas surgem devido à transferência de elétrons do metal para o sistema π conjugado do anel porfirínico. No caso do $\text{H}_3\text{[Mn(T4CPP)]}$ (meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirinatomanganês(III)), a presença dos grupos carboxilatos favorece a formação de complexos estáveis com o manganês, resultando em bandas de transferência de carga bem definidas. Por outro lado, na $\text{H}_3\text{[Mn(T4SPP)]}$ (meso-tetraqui(4-sulfonato)porfirinatomanganês(III)), os grupos sulfonato promovem uma interação mais forte entre o manganês e o ligante porfirínico, também gerando bandas de transferência de carga distintas⁶⁶. O espectro mostra um deslocamento do comprimento de onda da banda Soret de 414 nm de $\text{H}_2\text{T4CPP}$ para 468 nm $\text{H}_3\text{[Mn(T4CPP)]}$, e uma diminuição do número de bandas Q da porfirina base livre para a porfirina metalada.

Tabela 3. Dados de espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis para H₂T4CPP e H₃[Mn(T4CPP)] em solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ (pH 10,9).

Porfirina	Comprimento de Onda (nm)				
H ₂ T4CPP	414 (Soret)	519	555	581	638
H ₃ [Mn(T4CPP)]	468 (Soret)	-	566	600	-

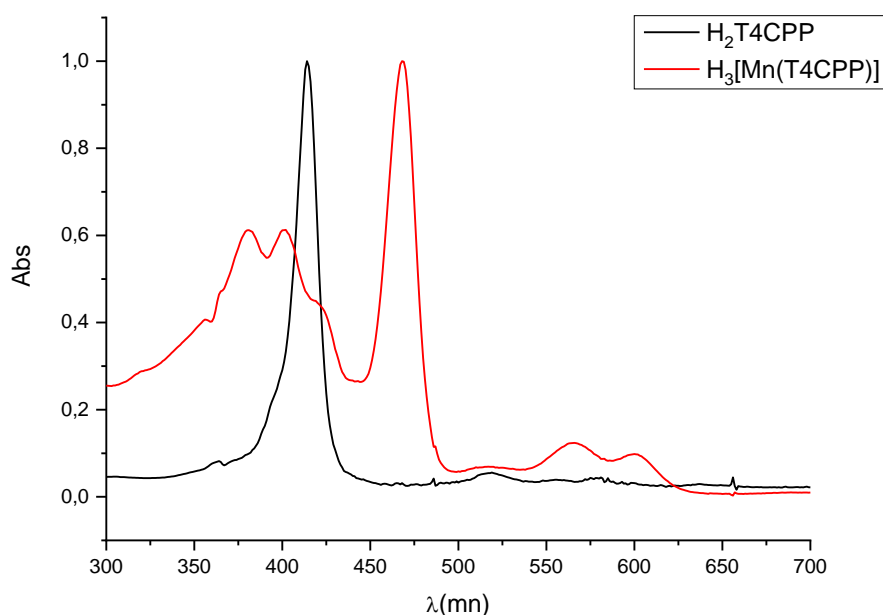
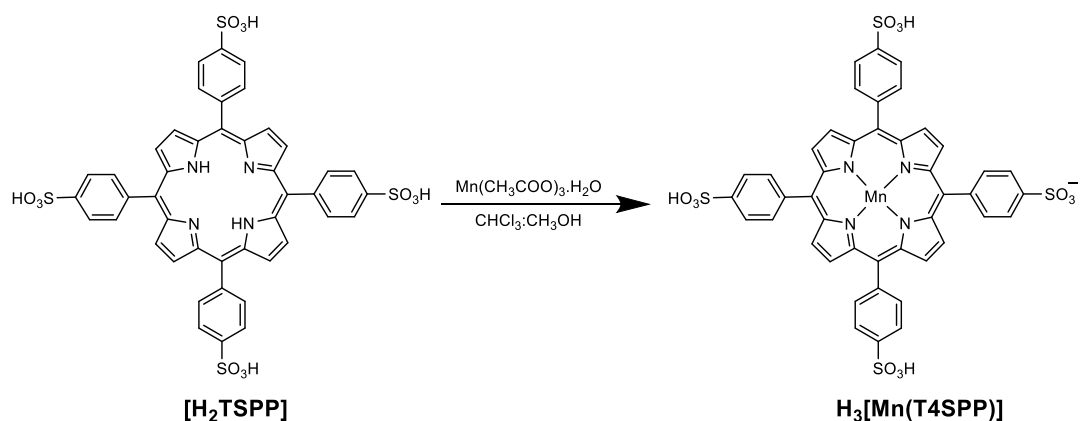


Figura 26. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto H₃[Mn(T4CPP)] e sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).

5.1.4. Obtenção dos complexos metaloporfirínicos H₃[Mn(T4SPP)]

Com metalação da porfirina H₂T4SPP com manganês, levou à formação da metaloporfirina H₃[Mn(T4SPP)] (Esquema 6) com bom rendimento de 98%. A metalação da porfirina comportou-se de maneira semelhante a obtenção do complexo porfirínico [Zn(T4CPP)], com a formação de sólido nos instantes iniciais de reação.



Esquema 6. Obtenção da metaloporfirina $H_3[\text{Mn}(\text{T4SPP})]$, meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinatomanganes(III).

A caracterização inicial da metaloporfirina foi realizada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) (Tabela 4 e Figura 27). O espectro da porfirina metalada $H_3[\text{Mn}(\text{T4SPP})]$ mostra um deslocamento hipsocrômico da banda Soret e o desaparecimento de duas bandas Q de menor intensidade indicando, a formação da metaloporfirina.

Tabela 4. Dados de espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis para $H_2\text{T4SPP}$ e $H_3[\text{Mn}(\text{T4SPP})]$ em solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ (pH 10,9).

Porfirina	Comprimento de Onda (nm)				
	$H_2\text{T4SPP}$	414 (Soret)	516	554	581
$H_3[\text{Mn}(\text{T4SPP})]$	466 (Soret)	-	562	597	-

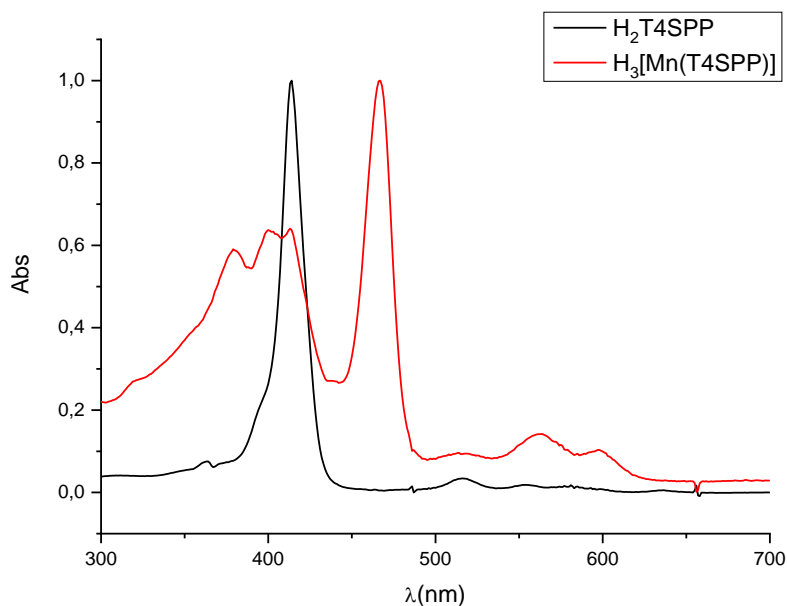
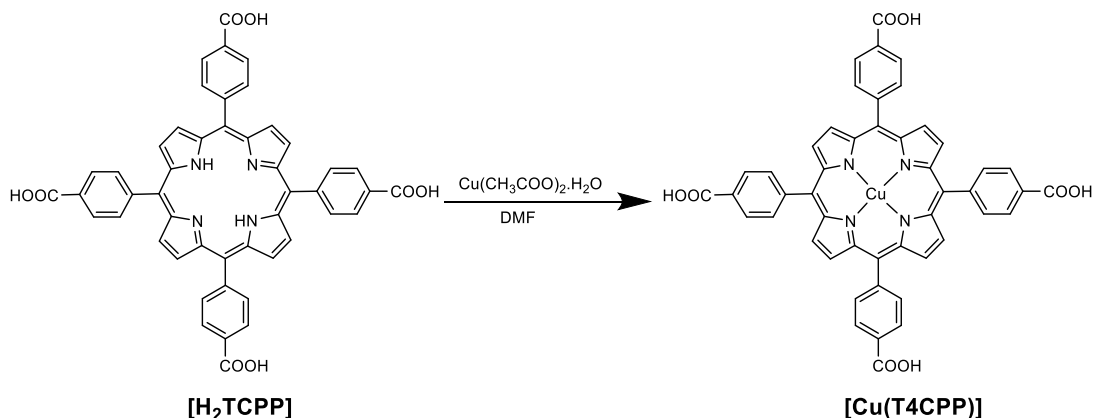


Figura 27. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto $H_3[Mn(T4SPP)]$, e sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).

5.1.5. Obtenção do complexo metaloporfirínico $[Cu(T4CPP)]$



Esquema 7. Obtenção da metaloporfirina $[Cu(T4CPP)]$, meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirinatocobre(II).

Com a metalação da H_2T4CPP foi possível obter o complexo metaloporfirínico de cobre (Esquema 7), com altos rendimentos, 84%. A síntese de metalação da porfirina se comportou de maneira semelhante à obtenção do complexo porfirínico $[Zn(T4CPP)]$, com a formação de sólido nos

instantes iniciais de reação e alteração de cor mistura reacional de um verde escuro para um vermelho escuro.

A análise de espectroscopia eletrônica de absorção mostra a comparação do espectro da porfirina base livre com o espectro do produto obtido da reação (Figura 28), sendo possível confirmar a obtenção da metaloporfirina [Cu(T4CPP)]. Os resultados registrados na (Tabela 5) mostram uma diminuição do número de bandas Q, da porfirina base livre para a porfirina metalada, passando a apresentar apenas uma banda, atribuída a maior simetria estrutural com a presença do íon Cu(II) ligado aos nitrogênios internos da cavidade do macrocíclico porfirínico.

Tabela 5. Dados de espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis para H₂T4CPP e [Cu(T4CPP)] em solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ (pH 10,9).

Porfirina	Comprimento de Onda (nm)				
H ₂ T4CPP	414 (Soret)	519	555	581	638
[Cu(T4CPP)]	413 (Soret)	-	543	-	-

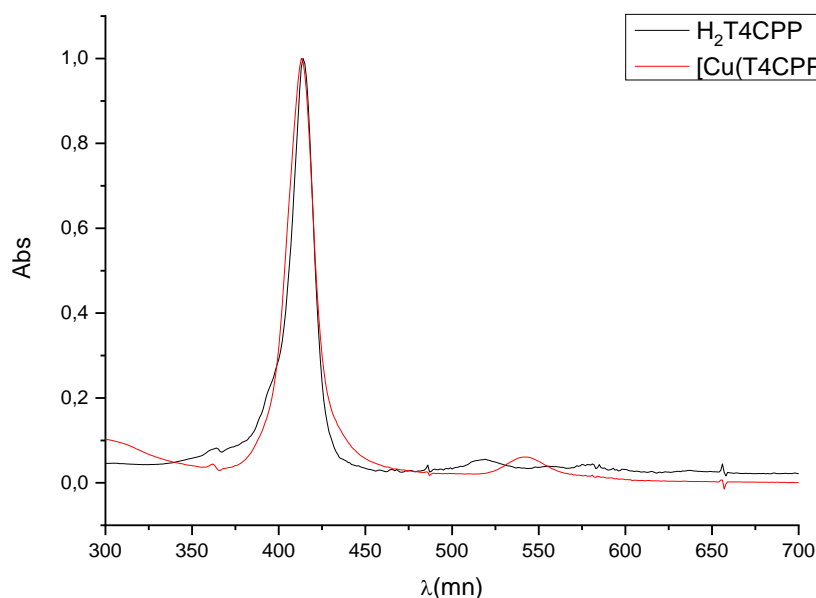
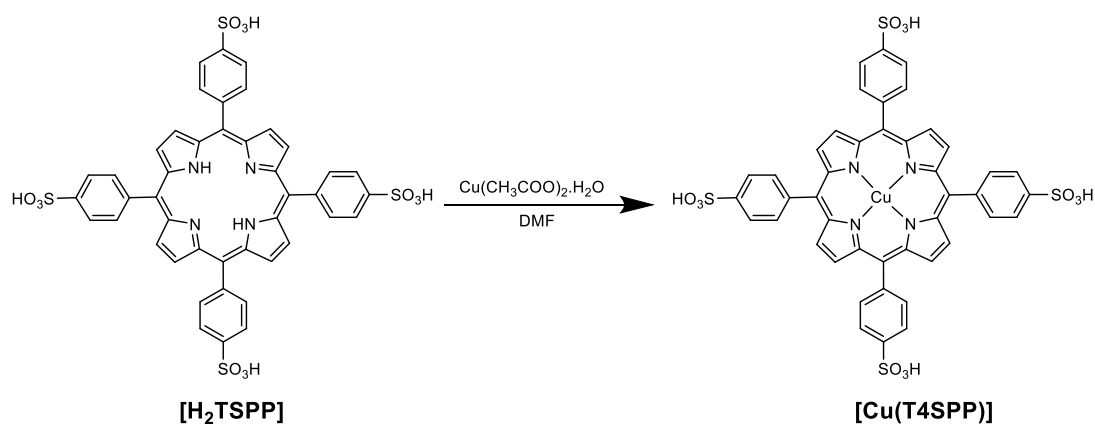


Figura 28. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto [Cu(T4CPP)] e sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).

5.1.6. Obtenção do complexo metaloporfirínico [Cu(T4SPP)]



Esquema 8. Obtenção da metaloporfirina [Cu(T4SPP)], meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinatocobre(II).

A metalação da porfirina H₂T4SPP com cobre, levou a formação da metaloporfirina [Cu(T4SPP)] com bom rendimento, 64%. A metalação da porfirina se comportou de maneira semelhante à obtenção do complexo porfirínico [Zn(T4CPP)], com a formação de sólido nos instantes iniciais de reação.

A caracterização inicial da metaloporfirina foi realizada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis). A utilização de H₂T4SPP na reação de metalação com o íon cobre não promoveu grandes diferenças no comprimento de onda da banda Soret. Os resultados registrados na Tabela 6 e Figura 29 mostram uma diminuição do número de bandas Q, da porfirina base livre para a porfirina metalada, passando a apresentar apenas uma banda, fato atribuído atribuída a maior simetria estrutural com a presença do íon Cu(II) ligado aos nitrogênios internos da cavidade do macrocíclico porfirínico.

Tabela 6. Dados de espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis para H₂T4SPP e [Cu(T4SPP)] em solução tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ (pH 10,9).

Porfirina	Comprimento de Onda (nm)				
	H ₂ T4SPP	414 (Soret)	516	554	581
[Cu(T4SPP)]	412 (Soret)	-	541	-	-

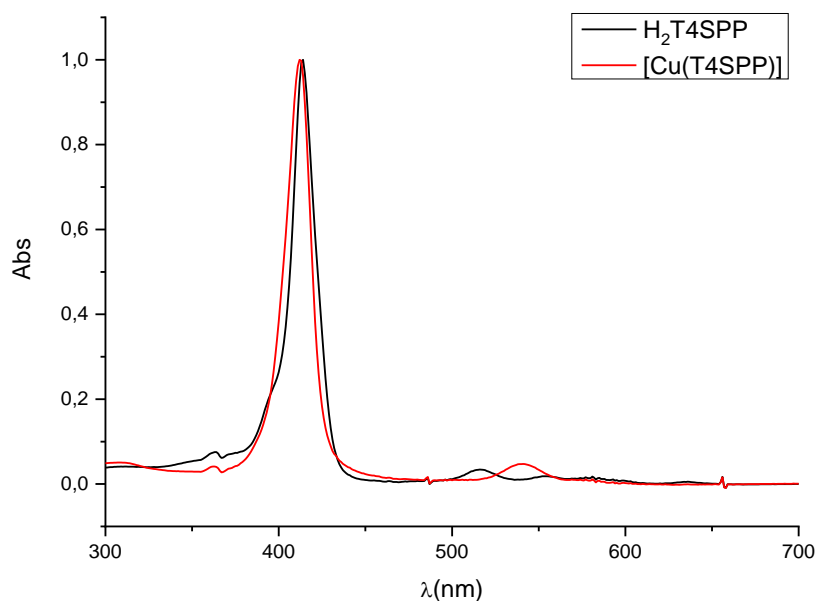


Figura 29. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível do composto [Cu(T4SPP)] e sua respectiva porfirina base livre, em solução tampão fosfato (pH 10,9).

5.2. Caracterização dos compostos porfirínicos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica analítica usada para identificar e analisar a estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos. Ela se baseia na absorção de radiação eletromagnética pelo composto em diferentes comprimentos de onda dentro do espectro do infravermelho. As bandas de absorção no espectro infravermelho correspondem às vibrações moleculares dos átomos e ligações químicas no composto, permitindo a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra.

Analisando o espectro vibracional dos complexos porfirínicos obtidos a partir das bases livres H₂T4CPP e H₂T4SPP é possível identificar bandas que corroboram a formação dos respectivos compostos

Os compostos H₂T4CPP e [Zn(T4CPP)] possuem grupos funcionais que apresentam modos de vibração característicos na região do infravermelho. Algumas bandas de absorção que podem ser observadas no espectro de infravermelho desses compostos são mostradas na Figura 30.

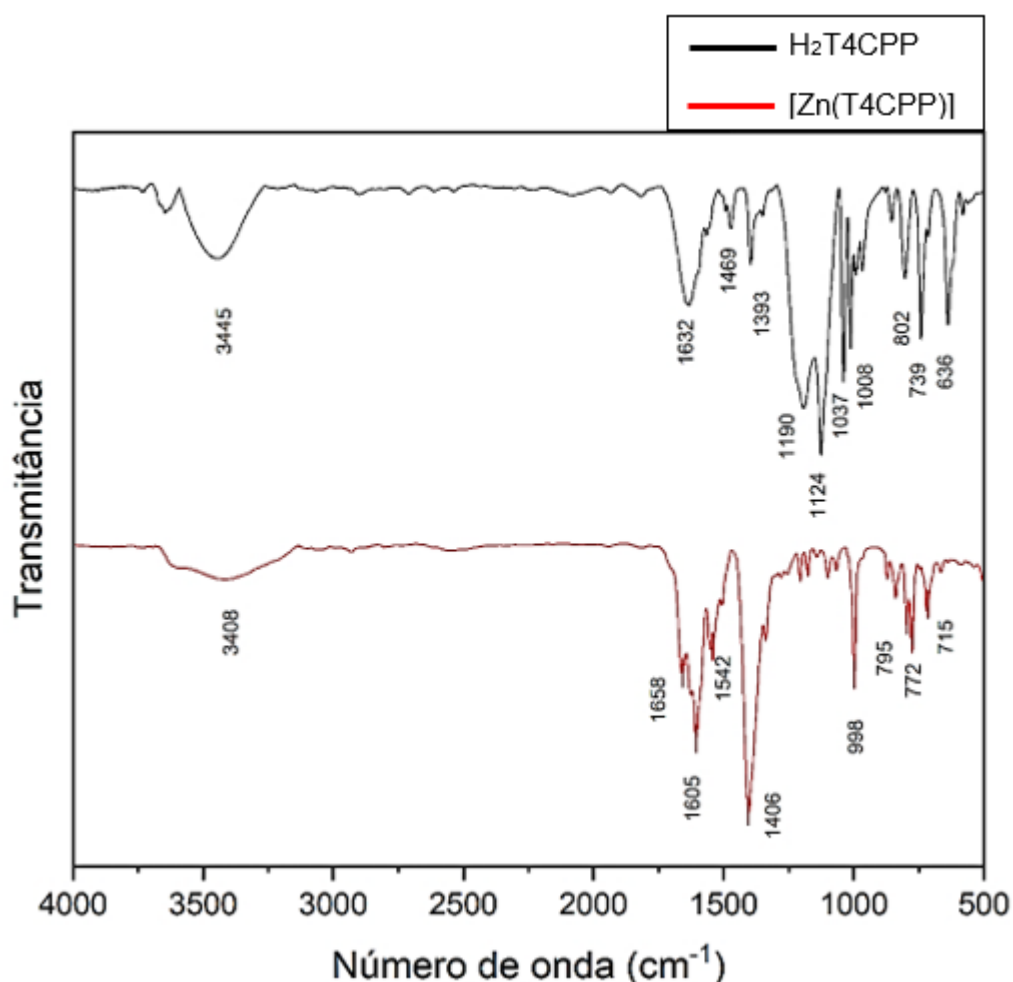


Figura 30. Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho entre os compostos H₂T4CPP e [Zn(T4CPP)]. Análise realizada em pastilha de KBr.

Para H₂T4CPP, observaram-se uma banda larga na região de 3000-3.500 cm⁻¹, correspondente à vibração de estiramento das ligações O-H dos grupos carboxila (-COOH), uma banda forte em 1632 cm⁻¹, correspondente ao estiramento assimétrico dos grupos dos grupos carboxila (-COOH), bandas

em torno de 1469-1393 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação C=C dos anéis fenila presentes no composto, bandas em torno de 1000-1400 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação C-O dos grupos carboxila (-COOH) e bandas em torno de 1000-1100 cm^{-1} correspondentes à vibração de estiramento da ligação C-C dos anéis fenila presentes no composto⁶⁷.

Para o composto [Zn(T4CPP)], observam-se uma banda larga na região de 3000-3500 cm^{-1} correspondente ao estiramento das ligações O-H dos grupos carboxila (-COOH), uma banda intensa entre 1605 cm^{-1} representando o estiramento da ligação C=O dos grupos carboxila (-COOH), além de bandas em torno de 1500-1650 cm^{-1} associadas ao estiramento da ligação C=C dos anéis fenila presentes no composto, e bandas na faixa de 1300-1400 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação C-O dos grupos carboxila (-COOH)^{68,69}.

A comparação do infravermelho entre o espectro do ligante e do complexo evidencia claramente que ambos originam-se de substâncias distintas. Essa análise revela diferenças nas vibrações moleculares características de cada composto. Por meio da interpretação das bandas de absorção em diferentes regiões do espectro, é possível constatar as ligações químicas presentes em cada uma das moléculas. Assim, a análise por técnica de espectroscopia de infravermelho desempenha um papel fundamental na caracterização e diferenciação de compostos, fornecendo informações valiosas sobre sua estrutura molecular.

O macrocíclico porfirínico $\text{H}_2\text{T4SPP}$ e os complexos $[\text{M}(\text{T4SPP})]^{n+}$ (com M sendo igual a Mn^{3+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+}) contêm grupos funcionais capazes de serem observado no espectro de absorção na região do infravermelho, também sendo útil para se comparar ligantes e complexos derivados do mesmo composto orgânico, como observado na figura 31.

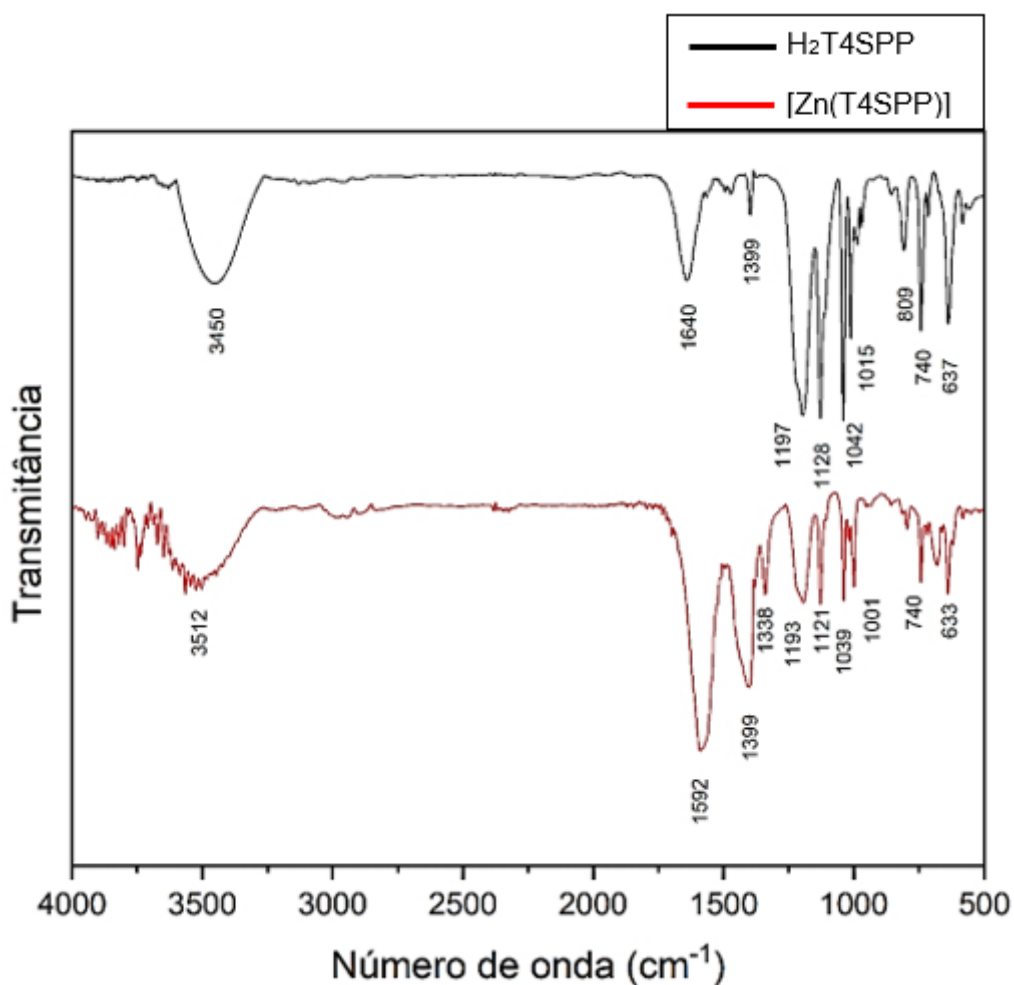


Figura 31. Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho entre os compostos H₂T4SPP e [Zn(T4SPP)]. Análise realizada em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho de H₂T4SPP apresenta bandas de absorção intensas em torno de 1640 cm⁻¹ que correspondem a vibrações de estiramento C=C do anel porfirínico, e em torno de 1300 cm⁻¹ que correspondem a vibrações de estiramento SO₃⁻ das porfirinas sulfonadas. Na região 3500 cm⁻¹ foi possível atribuir as bandas presente às vibrações de estiramento de O-H intra e intermoleculares^{59,70}.

O espectro de infravermelho de [Zn(T4SPP)] apresenta bandas de absorção em torno de 1592 cm⁻¹ correspondentes a vibrações de estiramento C=C do anel porfirínico, e em torno de 1300 cm⁻¹ correspondentes a vibrações de estiramento S-O das porfirinas sulfonadas. As diferenças observadas correspondentes as bandas de estiramento C=C entre H₂T4SPP e

[Zn(T4SPP)] indicam alteração na porfirina livre, indicando sua metalação. Além disso, o espectro apresenta bandas intensas em torno de 3500 cm^{-1} , que correspondem a vibrações de estiramento O-H intra e intermoleculares^{71,72}.

Os dados de absorção na região do infravermelho dos compostos **1a** [Zn(T4CPP)], **2a** H₃[Mn(T4CPP)] e **3a** [Cu(T4CPP)] e dos compostos **1b** [Zn(T4SPP)], **2b** H₃[Mn(T4SPP)] e **3b** [Cu(T4SPP)] são apresentados na tabela 7, sendo que os correspondentes espectros estão no anexo 7.1. Apesar de possuírem íons metálicos diferentes, tanto os compostos derivados da H₂T4CPP quanto os H₂T4SPP possuem uma estrutura molecular semelhante. Isso faz com que seus espectros de absorção na região do infravermelho apresentem inúmeras semelhanças devido às vibrações moleculares dos grupos funcionais presentes em suas moléculas. Essas semelhanças são observadas mesmo considerando-se as diferenças entre os grupos carboxila e sulfonato nos compostos H₂T4CPP e H₂T4SPP, respectivamente.

Tabela 7. Dados obtidos das análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

	ν as. O- H	ν C=O e C=N	ν C=C	ν C-O	Def. C-N e Def. C=O
H₂T4CPP	3445	1632	1469	1393, 1190,1124	802, 739, 636
[Zn(T4CPP)]	3408	1658	1605	1542, 1406	795, 772, 715
H₃[Mn(T4CPP)]	3667	1698	1605	1532, 1386, 1263	798, 715
[Cu(T4CPP)]	3628	1702	1605	1539, 1403, 1343	772, 719
	ν as. O- H	ν C=N	ν C=C e S=O	ν C-O	Def. C-N e Def. C=O
H₂T4SPP	3450	1640	1399	1197, 1128, 1042	809, 740, 637
[Zn(T4SPP)]	3512	1592	1399	1338, 1193, 1121	740, 633
H₃[Mn(T4SPP)]	3671	1696	1396	1177, 1210, 1127	805, 739, 636
[Cu(T4SPP)]	3498	1632	1399	1190, 1127	802, 735, 636

Análises realizadas em pastilhas de KBr, para as porfirinas H₂T4CPP e H₂T4SPP e os respectivos complexos.

5.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica fundamental para entender a estabilidade térmica dos compostos de acordo com a variação de temperatura. O comportamento térmico dos complexos porfirínicos [M(T4CPP)]ⁿ⁺ e [M(T4SPP)]ⁿ⁺ contendo os metais Zn²⁺, Mn³⁺ e Cu²⁺ foram analisados a partir dos gráficos de TGA (Apêndice 7.2). Avaliando-se os resultados obtidos, é possível fazer algumas considerações relevantes sobre esses compostos e sua aplicabilidade em processos catalíticos, como a cicloadição de CO₂ em epóxidos.

Os complexos derivados de H_2T4CPP e H_2T4SPP , com diferentes metais centrais, apresentaram comportamento térmico semelhante aos observados nos complexos **1a** [$Zn(T4CPP)$] e **1b** [$Zn(T4SPP)$] (Figuras 32 e 33).

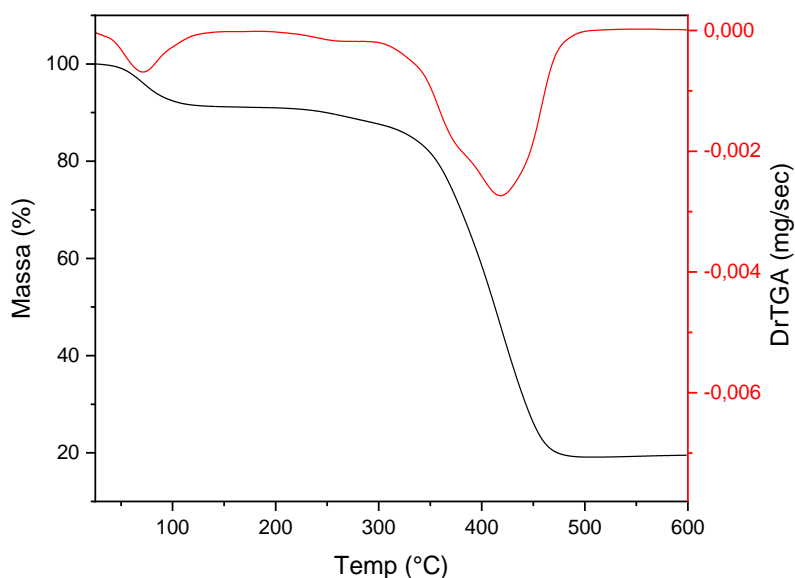


Figura 32. Análise Termogravimétrica (TG e DTG) de **1a** [$Zn(T4CPP)$] em atmosfera dinâmica de ar sob aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

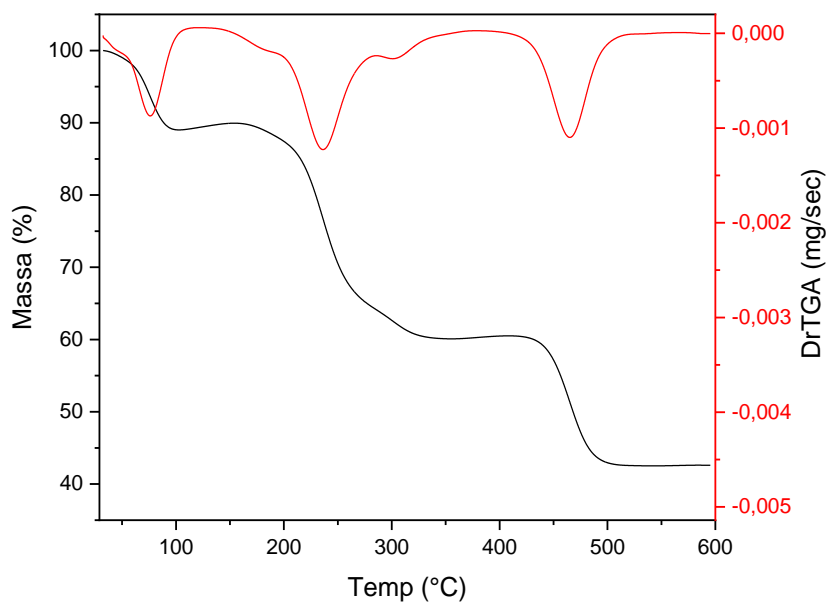


Figura 33. Análise Termogravimétrica (TG e DTG) de **1b** [$Zn(T4SPP)$] em atmosfera dinâmica de ar sob aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Primeiramente, ao se examinar os complexos derivados de H₂T4CPP, observa-se que a perda inicial de 8,5% em massa correspondendo a água e solventes entre 80 e 100 °C, seguida por uma degradação em um estágio único do ligante porfirínico no intervalo de 320 a 450 °C, resultando em 19 % em massa de resíduos de óxidos metálicos, sugere uma estrutura relativamente estável até altas temperaturas. Esse comportamento é crucial, especialmente para aplicações catalíticas, pois indica que os complexos mantêm sua integridade estrutural em condições de temperatura elevadas (até ~200 °C)⁷².

Em contraste, os complexos derivados de H₂T4SPP mostram uma perda inicial de 10% em massa correspondendo a água e solventes, seguida por uma degradação do ligante porfirínico em dois estágios, nos intervalos de 180 a 340°C (30% em massa) e 440 a 490 °C (18% em massa), resultando em 42% de resíduos de óxidos metálicos. Essa degradação em dois estágios pode sugerir uma estrutura ligeiramente menos estável em comparação com os complexos derivados de H₂T4CPP. No entanto, é importante ressaltar que ambos os grupos de complexos apresentam estabilidade térmica suficiente para resistir às temperaturas normalmente empregadas nas reações catalíticas, como a cicloadição de CO₂ em epóxidos, nesta reação especificamente geralmente as temperaturas não ultrapassam 150°C⁷³.

Ao se avaliar a estabilidade térmica de cada complexo, observa-se que tanto os complexos [M(T4CPP)]ⁿ⁺ quanto os [M(T4SPP)]ⁿ⁺ começam a degradar em temperaturas que estão muito acima das temperaturas típicas de reação para a cicloadição de CO₂ em epóxidos, neste estudo a temperatura máxima utilizada foi de (70°C). Isso sugere que os catalisadores derivados desses complexos permanecerão estruturalmente intactos durante a reação, conferindo robustez ao sistema catalítico.

Portanto, com base nos resultados das análises termogravimétricas, pode-se concluir que os complexos porfirínicos [M(T4CPP)]ⁿ⁺ e [M(T4SPP)]ⁿ⁺, contendo os metais Zn²⁺, Mn³⁺ e Cu²⁺, são promissores para aplicação como catalisadores na cicloadição de CO₂ em epóxidos devido à sua estabilidade

térmica adequada, que garante a integridade estrutural dos catalisadores nas condições de reação.

5.4. Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) desempenha um papel crucial na caracterização de complexos porfirínicos. Neste estudo, investigamos os complexos $[M(T4CPP)]^{n+}$ e $[M(T4SPP)]^{n+}$, analisando suas composições elementares. Os valores percentuais obtidos para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram cuidadosamente examinados para identificar padrões e discrepâncias correspondente aos complexos e estão representados na Tabela 8.

Tabela 8. Composição Elementar (CHN) dos complexos derivados de H₂T4CPP e H₂T4SPP.

$C_{48}H_{38}N_4O_{13}Zn$ M = 944,23 g mol ⁻¹			
[Zn(T4CPP)]	Teórico (%)	Experimental (%)	Erro (%)
%C	64,6	61,55	4,72
%H	3,62	3,61	0,28
%N	6,1	5,88	3,61
$C_{44}H_{37}N_4O_{17}S_4Zn$ M = 1085,03 g mol ⁻¹			
[Zn(T4SPP)]	Teórico (%)	Experimental (%)	Erro (%)
%C	48,60	50,74	4,21
%H	3,43	3,37	1,78
%N	5,15	5,07	1,57
$C_{53}H_{37}Cl_{10}MnN_4O_8$ M = 1261,88 g mol ⁻¹			
H₃[Mn(T4CPP)]	Teórico (%)	Experimental (%)	Erro (%)
%C	50,23	49,8	0,8
%H	2,94	2,7	8,8
%N	4,33	4,53	4,6
$C_{47}H_{54}MnN_5O_{23}S_4$ M = 1239,14 g mol ⁻¹			

H₃[Mn(T4SPP)]	Teórico (%)	Experimental (%)	Erro (%)
%C	44,22	43,39	4,9
%H	4,29	4,2	5,52
%N	5,06	5,24	7,8
C₅₁H₃₄Cl₆CuN₄O₈ M = 1107,10 g mol⁻¹			
[Cu(T4CPP)]	Teórico (%)	Experimental (%)	Erro (%)
%C	55,33	56,37	1,88
%H	3,01	2,89	3,99
%N	5,06	5,16	1,98
C₅₀H₅₇CuN₆O₂₂S₄ M = 1284,17 g mol⁻¹			
[Cu(T4SPP)]	Teórico (%)	Experimental (%)	Erro (%)
%C	46,71	43,64	7,0
%H	4,47	4,03	10,9
%N	6,54	6,6	0,9

Os dados obtidos na análise dos complexos porfirínicos revelam informações cruciais sobre suas composições químicas. O complexo porfirínico [Zn(T4CPP)] apresenta percentuais que indicam a presença de 5 moléculas de água em sua estrutura. Já o [Zn(T4SPP)] revela a inclusão 5 moléculas de H₂O em sua composição.

O complexo porfirínico H₃[Mn(T4CPP)] evidencia a presença de cinco moléculas de cloreto de metileno, utilizado no processo de purificação. No caso do H₃[Mn(T4SPP)], a análise indica a presença significativa de dez moléculas de água, uma molécula de DMF derivados do processo de síntese do complexo.

O complexo porfirínico [Cu(T4CPP)] tem em sua composição três moléculas de cloreto de metileno, enquanto o [Cu(T4SPP)] destaca-se pela presença de oito moléculas de água e duas moléculas de DMF em sua composição.

Os percentuais de CHN, expressos em termos de composição elementar para todos os complexos corroboram com os valores teóricos, sendo os erros percentuais inferiores a 5%, com exceção do percentual de hidrogênio para o complexo $H_3[Mn(T4CPP)]$, que destaca uma variação acima do erro.

5.5. Catálise homogênea para fixação química de CO₂ em epóxido

Os estudos catalíticos foram realizados em condições brandas de pressão e temperatura (1 bar, 70 °C), dispensando o uso de solventes, pois o próprio epóxido atua como solvente da reação, facilitando a dissolução do catalisador e do cocatalisador. Trabalhar com reações sob pressão atmosférica e baixas temperaturas oferece vantagens como custos reduzidos, maior segurança e maior seletividade das reações^{74,75}, ao passo que muitos sistemas para a cicloadição de CO₂ em epóxidos dependem de condições associadas a alta pressão e temperatura, enfrentando desafios consideráveis nesse contexto. A operação sob altas condições de pressão e temperatura geralmente implica em custos elevados devido à demanda por equipamentos robustos e ao maior consumo de energia, o que pode prejudicar a viabilidade econômica desses processos⁷⁶. Além disso, as reações realizadas nessas condições tendem a exibir menor seletividade e estabilidade, aumentando a possibilidade de formação de produtos indesejados ou reações secundárias⁷⁷.

5.5.1. Mecanismo geral da reação de cicloadição de CO₂ em epóxidos

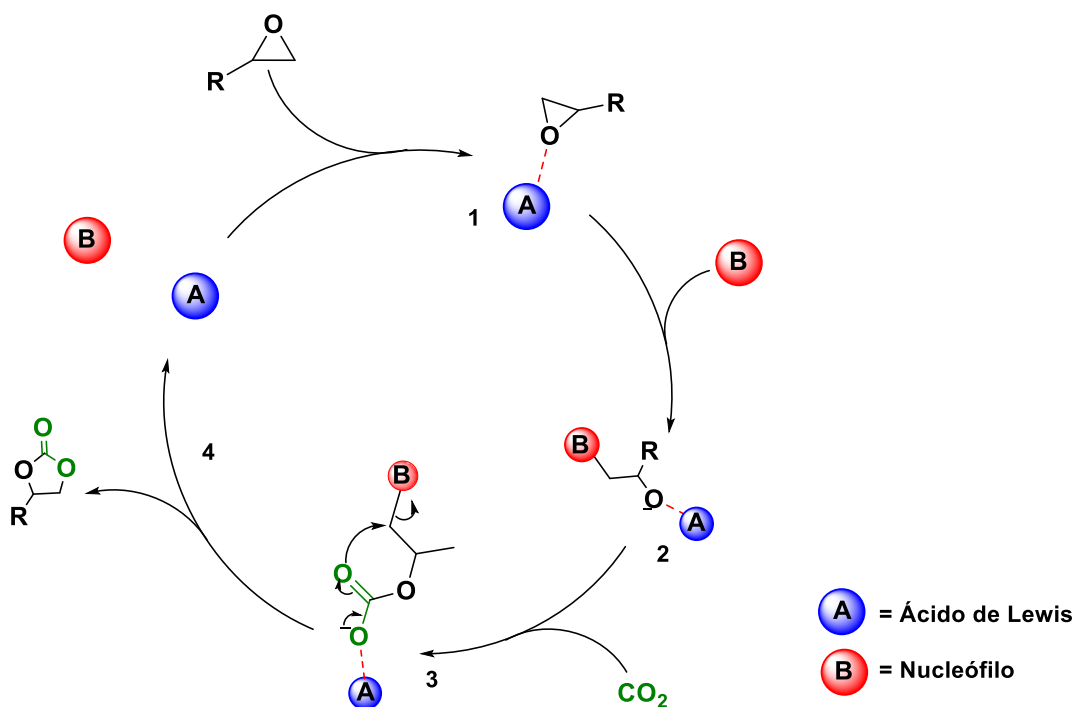
A análise do mecanismo para a reação de cicloadição é crucial, pois permite entender como o catalisador atua como um ácido de Lewis, ativando o epóxido e promovendo a abertura do anel através da interação com um cocatalisador, conforme ilustrado no Esquema 10.

Um sistema binário de catalisadores utiliza dois componentes distintos que trabalham juntos: um catalisador principal que ativa o substrato e um cocatalisador que fornece o nucleófilo. Em contraste, um sistema bifuncional

monocomponente usa um único catalisador que incorpora ambas as funções catalíticas. Neste trabalho, o sistema utilizado foi o binário, demonstrando a eficácia dessa abordagem na reação de cicloadição do dióxido de carbono com epóxidos.

Com base em trabalhos da área, uma proposta de mecanismo de reação para o sistema catalítico em questão tem sido considerada^{45,47,78}. No mecanismo (Esquema 10), o catalisador atua como um ácido de Lewis, promovendo a ativação do epóxido por meio interação com o centro ácido em **1**. Em seguida, o cocatalisador fornece o nucleófilo necessário para a abertura do anel do epóxido, resultando na formação de um alcóxido **2**. Esse alcóxido então reage com o dióxido de carbono **3**.

O nucleófilo fornecido pelo cocatalisador deve possuir a característica de ser um bom grupo de saída, permitindo uma reação de substituição nucleofílica intramolecular. Essa reação intramolecular leva à formação de um anel na etapa final do mecanismo, resultando na produção do carbonato cíclico com um anel de cinco membros **4**. Ao final da reação, o catalisador e o cocatalisador são regenerados e podem participar de novos ciclos catalíticos.



Esquema 9. Mecanismo geral da obtenção de carbonato cíclico a partir da cicloadição de CO₂.

5.5.2. Cálculo de conversão da reação de cicloadição de CO₂ em epóxido

As conversões foram determinadas com base nas integrais obtidas a partir dos espectros de RMN ¹H da mistura reacional bruta. A figura 34 representa um espectro RMN ¹H da mistura reacional do acoplamento de CO₂ e óxido de estireno, na presença do catalisador [Zn(T4CPP)] e um cocatalisador TBAB, correspondente a entrada 5 da tabela 9 na próxima seção. A discussão desse espectro será utilizada como exemplo para demonstrar o cálculo da conversão utilizado em todo trabalho para determinação da conversão.

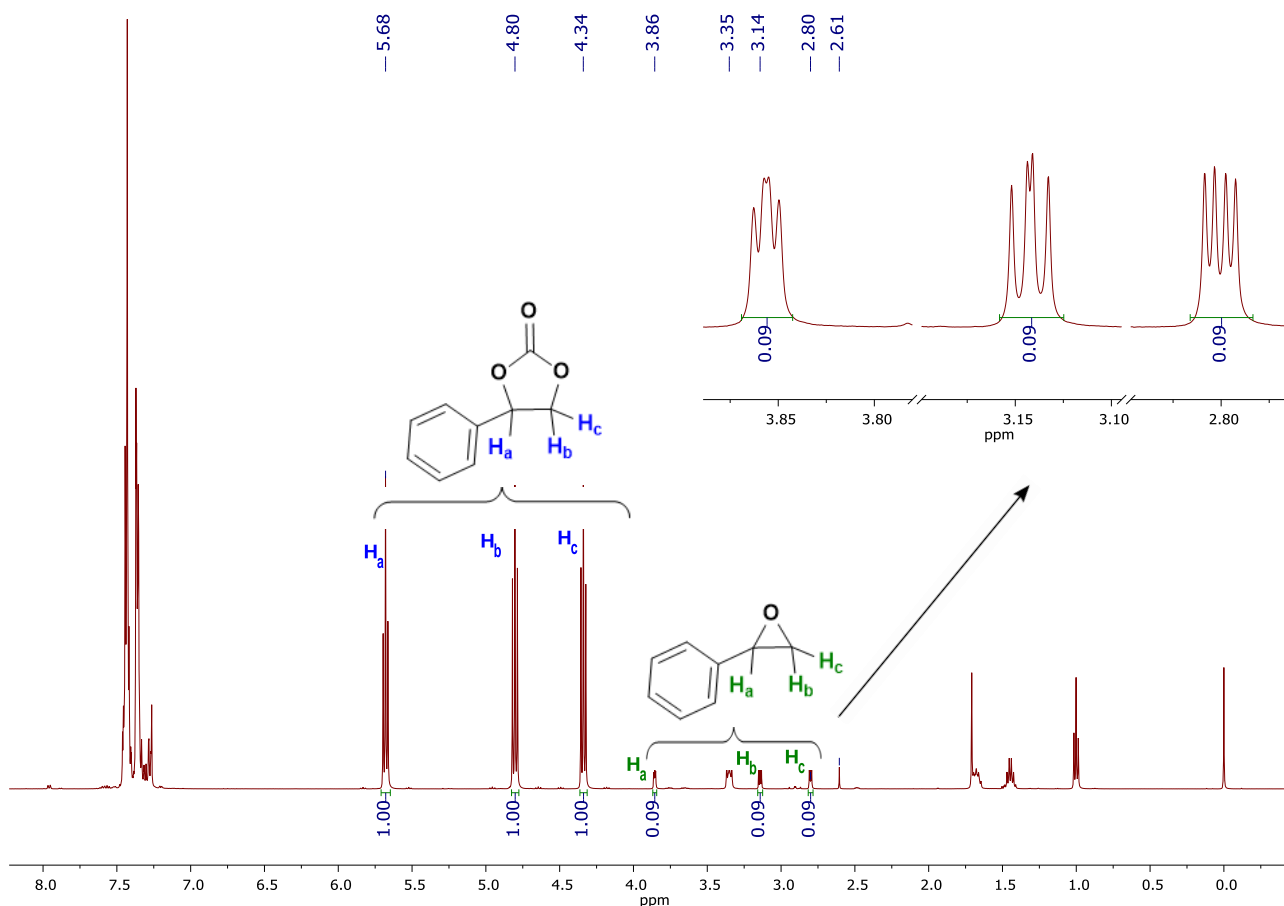


Figura 34. Espectro da mistura reacional de RMN ^1H da reação entre o dióxido de carbono e o óxido de estireno (SO) com o auxílio de um catalisador. (500 MHz, 25°C, CDCl_3)

O óxido de estireno e seu respectivo carbonato, apresentam em seu espectro de RMN de ^1H sinais em valores de deslocamentos químicos diferentes, embora aos átomos hidrogênios do anel aromático, tanto para o epóxido quanto para o carbonato, geralmente sejam observados em deslocamentos químicos na faixa de 7-8 ppm, apresentando sinais com uma multiplicidade equivalente a um *multipeto*, que dependendo da substituição e da influência de grupos funcionais adjacentes podem sofrer alterações. Já os átomos de hidrogênios do grupo metileno do epóxido estão em uma região diferente, em torno de 2-4 ppm, e para o carbonato estão em torno 4-6 ppm. Para interpretar a multiplicidade é necessário considerar a não equivalência química dos hidrogênios H_b e H_c (Figura 34) tanto no epóxido (em verde), quanto no carbonato cíclico (em azul), uma vez que são considerados átomos

de hidrogênios diastereotópicos, por estarem ligados a um carbono que está ligado a um carbono vizinho quiral, desta forma, seus deslocamentos químicos são distintos e a interação acoplada com o hidrogênio H_a forma o padrão resultante de multiplicidade e definido como um *duplo-dubletos*.⁷⁹

O espectro mostrado na Figura 34 ilustra como a não equivalência magnética afeta o espectro. Analisando os sinais correspondente aos prótons a, b e c do substrato óxido de estireno (em verde) observa-se que têm valores de deslocamento químico diferentes e são magneticamente não equivalentes. O hidrogênio c (H_c) está no mesmo lado do anel que o grupo fenil, enquanto o hidrogênio b (H_b) está no lado oposto do anel. Esses hidrogênios têm valores de deslocamento químico ligeiramente diferentes, H_c 2,77 ppm e H_b 3,12 ppm, e mostram divisão spin-spin em relação ao outro. O terceiro próton, a (H_a), tem ainda outro valor de deslocamento químico (H_a 3,83 ppm) e será acoplado de maneira diferente a H_b (*trans*) e a H_c (*cis*). Como H_b e H_c não são equivalentes, H_a é acoplado de maneira diferente com os prótons H_b e H_c , desta forma a regra $n + 1$ falha e a análise do espectro tanto do óxido de estireno quanto para carbonato de estireno é mais complexa. Para explicar o espectro, deve-se examinar cada hidrogênio individualmente e levar em consideração seu acoplamento com todos os outros hidrogênios. Cada acoplamento é independente um do outro.

A determinação da conversão pode ser obtida a partir das integrais de todos os átomos de hidrogênios dos reagentes e dos produtos, ou pode-se determinar um único hidrogênio no produto que seja correspondente no reagente, integrar estes sinais e aplicar na equação (Equação 1). Neste trabalho a segunda opção foi a escolhida para obter-se os valores de conversão. Para todas as reações os cálculos de conversão seguiram o mesmo padrão, selecionando o mesmo hidrogênio do produto e seu correspondente no reagente. Os sinais marcados em azul correspondem ao carbonato de estireno e o hidrogênio selecionado para cálculo foi H_a (azul), e os sinais marcados em verde são associados ao reagente, óxido de estireno (SO), e o hidrogênio selecionado foi H_a (verde), mostrado na (Figura 34). O sinal atribuído ao hidrogênio do produto é integrado e normalizado para 1,00,

a partir deste sinal são determinadas as demais integrais. A fim de demonstrar como é realizado o cálculo de conversão com base nas integrais do produto e reagente, foram integrados apenas os átomos de hidrogênios de interesse, obtendo-se valor de integral 1,00 para H_a (azul) e 0,09 para H_a (verde). Substituindo-se esses valores na equação a conversão obtida foi de 92% (Equação 1).

$$\text{Conversão} = \left(\frac{\text{Int. H (Ha1 carbonato)}}{\text{Int. H (Ha epóxido)} + \text{Int. H (Ha carbonato)}} \right) \times 100$$

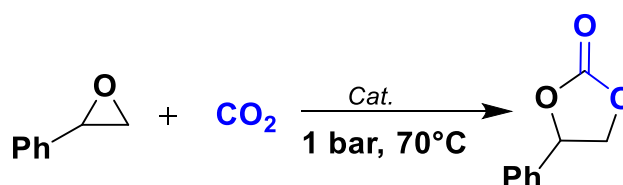
$$\text{Conversão} = \left(\frac{1,00}{0,09 + 1,00} \right) \times 100 = 92\%$$

Equação 1. Demonstração do cálculo da conversão baseado nos valores das integrais de um mesmo tipo de átomo de hidrogênio no reagente e nos produtos.

A conversão obtida a partir do espectro de RMN é uma medida quantitativa da extensão em que um reagente foi convertido em produto durante a reação química. Por outro lado, o rendimento calculado a partir da massa obtida na coluna cromatográfica é uma medida quantitativa da eficiência do processo de purificação e isolamento dos produtos. Ambas as medidas são importantes e fornecem informações complementares sobre a eficácia global do processo químico.

5.5.3. Triagem inicial de catalisadores

Inicialmente todos os complexos foram avaliados como catalisadores para o acoplamento do CO₂ com o SO, em condições padronizadas (Esquema 10). Todos os complexos porfirínicos foram capazes de produzir, seletivamente como majoritário produto da reação, o carbonato cíclico com rendimentos promissores, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 9.



Esquema 10. Reação entre CO₂ e óxido de estireno formando carbonato de estireno.

As primeiras reações apresentaram ótimos resultados de conversão e seletividade. Os testes iniciais foram realizados utilizando como catalisadores os complexos **MT4CPP** e **MT4SPP**, sendo (**M** = Zn, Mn e Cu), sob condição adotadas como padrão de reação de (1 bar, 70 °C, 0,1 mol% de catalisador e 2,0 mol% TBAB), avaliando os resultados individuais de cada catalisador para a conversão do óxido de estireno (SO) em carbonato de estireno, no intervalo de tempo entre 8 e 24 h. Estes catalisadores foram utilizados em cooperação com brometo de tetrabutílamônio (TBAB) para as reações de acoplamento de CO₂ com SO.

Tabela 9. Reações de cicloadição usando complexos porfirínicos e TBAB e SO.

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%) ^a	TON ^b	TOF ^c
1	TBAB	1	2	1	1
2		8	15	7	1
3	H₂T4CPP	12	30	298	25
4		24	44	440	18
5	[Zn(T4CPP)]	8	92	917	115
6		12	96	962	80
7		24	100	999	42
8	[Zn(T4SPP)]	8	78	775	97
9		24	96	962	40
10	H₃[Mn(T4CPP)]	8	65	645	81
11		24	89	893	37
12	H₃[Mn(T4SPP)]	8	95	952	119
13		24	100	999	42
14	[Cu(T4CPP)]	8	33	334	42
15		24	62	617	26
16	[Cu(T4SPP)]	8	26	262	33
17		24	42	424	18

Condição padrão de reação: Catalisador (0,003 mmol 0,1 mol%), TBAB (0,06 mmol 2,0 mol%), epóxido de estireno (3 mmol), P_[CO₂] = 1 bar, 70 °C. ^aA conversão e a seletividade foram calculadas a partir do espectro de ¹H RMN da mistura de reação. Seletividade > 99%, ^bTON = número de rotatividade (mol de epóxido consumido)/(mol de catalisador). ^cTOF = frequência de rotatividade (TON h⁻¹).

As primeiras reações (Entradas 1 e 2), de experimentos de controle realizadas somente na presença de TBAB, obteve-se baixa atividade catalítica com conversões respectivamente de 2% e 15 %. Utilizando-se a porfirina base livre H₂T4CPP (Entradas 3 e 4) como catalisador, observa-se que os grupos

carboxílicos situados nas posições *meso* no macrociclo porfirínico, oferecem sítios de ativação como doadores de ligação de hidrogênio (HBD)⁸⁰. A ativação por doadores de ligação de hidrogênio (HBDs) envolve a interação de compostos contendo grupos funcionais como -OH, -COOH, ou -NH- com epóxidos, formando ligações de hidrogênio com o átomo de oxigênio do epóxido. Essa interação polariza a ligação C-O do epóxido, tornando o carbono mais eletrofílico e, portanto, mais suscetível ao ataque nucleofílico. Esse processo facilita a abertura do anel do epóxido, que é um passo crucial em reações como a cicloadição de CO₂ para formar carbonatos cíclicos^{17,81,82}.

No entanto, sem a presença de um centro metálico atuando como ácido de Lewis, a reação acontece de forma pouco eficiente, com conversão de apenas 44% em carbonato cíclico, que é atribuída a atividade catalítica do TBAB somado à H₂T4CPP. Nos resultados das reações com os diferentes complexos metaloporfirínicos observa-se um aumento significativo de atividade do sistema catalítico.

Neste trabalho, os complexos porfirínicos obtidos contém grupos substituintes do tipo -Ar-*p*-COOH; -Ar-*p*-SO₃H, que apresentam características retiradoras de elétrons nas posições *meso* do macrociclo. Normalmente, a presença de grupos retiradores ou doadores de densidade eletrônica é responsável por alterar as propriedades eletrônicas e estruturais de compostos, podendo tornar os catalisadores mais eficientes e resistentes^{1,53}.

De acordo com os parâmetros de Hammett (δ_p), que estão associados à capacidade de cada substituinte retirar densidade eletrônica da estrutura, quando o δ_p for apresentar valor maior que a referência, com o qual está sendo comparada, o centro metálico apresentará uma acidez de Lewis maior. Haverá doação de densidade eletrônica para a estrutura quando o δ_p for menor que a referência, diminuindo a acidez de Lewis do centro metálico. O substituinte -Ar-*p*-COOH apresenta um parâmetro eletrônico $\delta_p = 0,00$, enquanto para o substituinte -Ar-*p*-SO₃H $\delta_p = 0,35$. Dessa forma, pode-se presumir que o catalisador mais ativo seria aquele que contém o substituinte

-Ar-p-SO₃H, [Zn(T4SPP)], por ter característica retiradora de elétrons mais forte, tornando o centro metálico mais ácido. No entanto, foi observado o resultado de 78% de conversão em 8 h.⁸³ Em contrapartida, a metaloporfirina [Zn(T4CPP)] apresenta a sinergia adequada entre a estrutura do ligante associada a sua característica eletrônica e a acidez de Lewis do centro metálico, resultando em uma conversão de 92% em 8 h. A figura 35 (item b), mostra o intermediário formado a partir da ativação do epóxido pelo catalisador [Zn(T4SPP)], no qual a interação entre o epóxido e o centro metálico ocorre de forma mais efetiva, dificultando a labilização do intermediário formado, para prosseguir no ciclo catalítico.

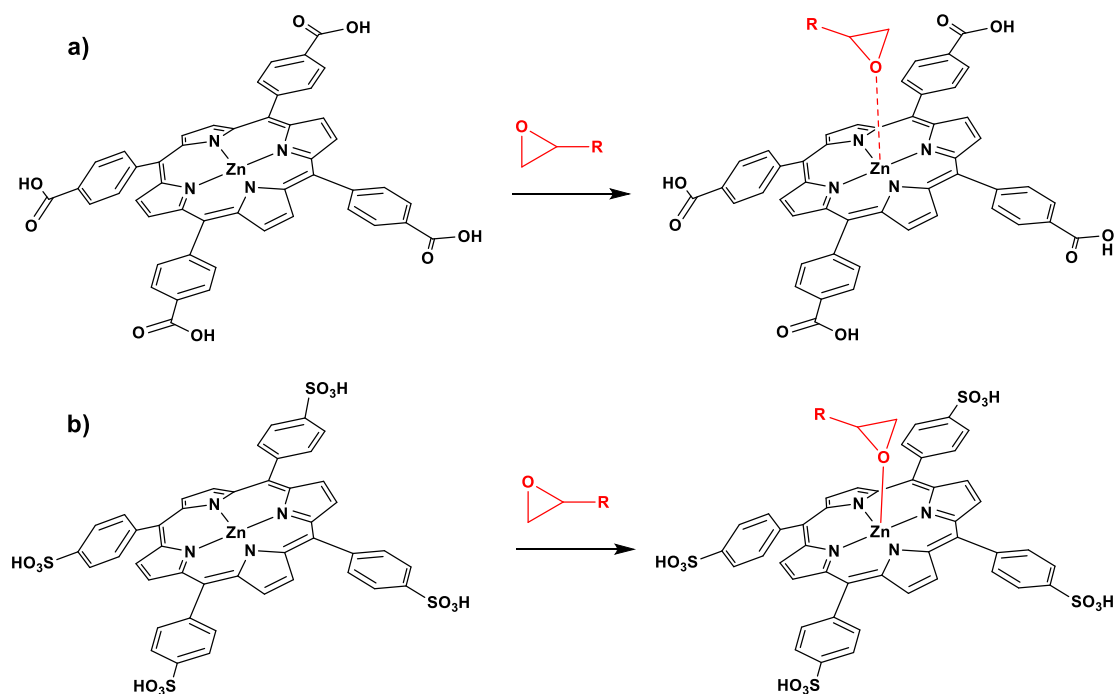


Figura 35. Intermediários da ativação do epóxido com os catalisadores [Zn(T4CPP)] e [Zn(T4SPP)].

Dessa forma, a acidez de Lewis do centro metálico não pode ser a única variável considerada para se discutir as atividades catalíticas de complexos porfirínicos. Nas reações de cicloadição de CO₂ e epóxidos, efeitos como a labilidade do epóxido quando coordenado como ligante axial ao [Zn(T4CPP)] formando um intermediário no ciclo catalítico, também deve ser levada em consideração, uma vez que, um bom sistema catalítico necessita

de equilíbrio entre a acidez de Lewis do sítio de ativação e a capacidade de labilizar o alcóxido formado como intermediário.

Para os diferentes catalisadores metálicos, incluindo zinco, manganês e cobre, esses foram comparados quanto à eficiência, custo-benefício e toxicidade. Os catalisadores de zinco, [Zn(T4CPP)] e [Zn(T4SPP)], demonstraram altas taxas de conversão de 92% e 78% em 8 h (Entradas 5 e 8), respectivamente. O zinco é abundante, de baixo custo, e possui baixa toxicidade, o que o torna uma escolha economicamente atraente e segura para possíveis aplicações.

A estabilidade química e térmica dos complexos de zinco também contribui para sua viabilidade a longo prazo. Os catalisadores de manganês, H₃[Mn(T4CPP)] e H₃[Mn(T4SPP)], apresentaram conversões de 65% e 95% em 8h (Entradas 10 e 12), respectivamente. Apesar da eficiência do H₃[Mn(T4SPP)] estar pouco à frente do catalisador de [Zn(T4CPP)], a utilização do manganês é menos viável economicamente devido ao custo elevado, que não se justifica na diferença de eficiência catalítica, e maior toxicidade em comparação ao zinco nas mesmas proporções. A exposição prolongada a compostos de manganês pode causar efeitos adversos à saúde, incluindo problemas neurológicos, aumentando os custos regulatórios e operacionais.

Os catalisadores de cobre, [Cu(T4CPP)] e [Cu(T4SPP)] (Entradas 14 e 16), tiveram as menores conversões, 33% e 26% em 8h, respectivamente. Além da baixa eficiência, o cobre possui uma toxicidade relativamente alta, com efeitos negativos potenciais para a saúde humana e ambiental. Isso torna os catalisadores de cobre menos atraente.

O complexo [Zn(T4CPP)] apresentou o melhor resultado na conversão de CO₂ em carbonato cíclico com 92%, TON de 917 e TOF de 115 (entrada 5). Os parâmetros de TON e TOF são de suma importância para a escolha de um sistema catalítico, principalmente quando a escolha é para o uso em larga escala, pois estes mostram a eficiência do catalisador em cada reação de acordo com valores apresentados a partir do número de turnover (TON), que é número

de reações moleculares ou ciclos catalíticos que ocorrem em um centro, e frequência de turnover (TOF) que é o número de reações moleculares ou ciclos catalíticos que ocorrem em um centro ativo por unidade de tempo.

Desta forma, o catalisador mais promissor revelou-se ser a metaloporfirina [Zn(T4CPP)]. Em uma série de experimentos, a [Zn(T4CPP)] demonstrou uma eficácia notável na cicloadição de CO₂ e epóxidos, alcançando uma conversão de 96% em apenas 12 h. Além disso, a escolha do zinco como centro metálico ressalta não apenas sua eficiência catalítica superior, mas também sua vantagem econômica, dado que o zinco é o metal mais acessível economicamente. Deve-se considerar a baixa toxicidade do zinco em comparação com o cobre e o manganês que confere um aspecto adicional de segurança e sustentabilidade ao processo catalítico.

A próxima fase do trabalho envolveu a otimização das condições reacionais, levando em consideração parâmetros como tempo, temperatura, carga de catalisador, carga e o tipo de cocatalisador. Para cada parâmetro, foram investigadas várias condições, visando determinar a melhor condição reacional. Os resultados para cada um desses parâmetros serão detalhadamente apresentados nas próximas seções. É importante ressaltar que o epóxido utilizado durante o processo de otimização foi o óxido de estireno e o catalisador selecionado foi [Zn(T4CPP)].

5.5.4. Otimização de tempo

A análise do impacto do tempo de reação na conversão de epóxido em carbonato mostrou que há uma relação diretamente proporcional entre essas variáveis. Os resultados obtidos confirmam o comportamento esperado, em que a conversão aumenta à medida que o tempo de reação é prolongado. Na tabela 10, foram compilados os dados analisados, apresentando o tempo reacional e a conversão correspondente. Durante as primeiras quatro horas de reação, a conversão alcançada foi de 72%. Conforme o tempo de reação foi aumentando, a conversão continuou a aumentar até atingir 100% em 24 h.

Esses resultados indicam que o tempo de reação é um fator crucial na otimização da conversão seletiva de epóxido em carbonato. Para se obter uma conversão mais elevada, é necessário estender o tempo de reação além das primeiras horas. Em outros trabalhos que reportam a síntese de carbonato a partir da reação de cicloadição de CO₂ e epóxido, também foi reportado um comportamento semelhante⁸⁴. Assim, como nos resultados descritos anteriormente, a relação direta entre tempo de reação e conversão é confirmada. O aumento no tempo de reação resulta em uma maior conversão do epóxido em carbonato^{46,85–88}. Em 8 h, foi atingida uma conversão de 93% (Tabela 10). No entanto, após esse tempo, o aumento torna-se limitado. Desta forma, ao encerrar a reação nesse intervalo, assegura-se uma conversão elevada de maneira eficiente, ao mesmo tempo que se minimiza o tempo total do processo.

Tabela 10. Influência do tempo na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para formação de carbonato cíclico.

Tempo (h)	Conversão (%) ^a	TON ^b	TOF ^c
1	18	229	229
2	42	418	209
4	72	719	180
8	92	935	117
12	96	962	80
24	100	999	42

Condição padrão de reação: Catalisador [Zn(T4CPP)] (0,003 mmol 0,1 mol%), TBAB (0,06 mmol 2,0 mol%), epóxido (3 mmol), P_[CO₂] = 1 bar, 70 °C. ^aA conversão e a seletividade foram estimadas a partir do espectro de ¹H RMN da mistura de reação. Seletividade > 99%, ^bTON = número de rotatividade (mol de epóxido consumido)/(mol de catalisador). ^cTOF = frequência de rotatividade TON h⁻¹.

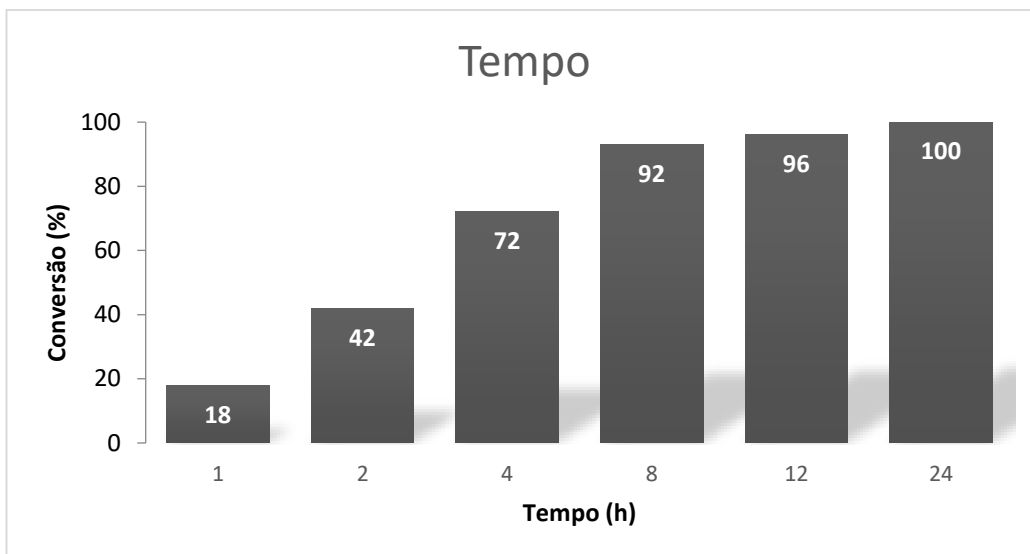


Gráfico 3. Influência do tempo na conversão das reações entre CO₂ e SO para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)] meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozínco(II).

5.5.5. Otimização de temperatura

A temperatura desempenha um papel importante no sistema catalítico de cicloadição de CO₂ a epóxido para a formação de carbonato cíclico. Aumentar a temperatura geralmente resulta em uma maior conversão do epóxido em carbonato cíclico. Isso ocorre porque a temperatura mais alta fornece mais energia ao sistema, acelerando a taxa de reação e aumentando as colisões entre as moléculas de reagentes. No entanto, é necessário determinar a temperatura ideal que maximize a eficiência da reação, evitando efeitos indesejados, como a polimerização dos reagentes e outras reações secundárias, o que levaria a uma perda na seletividade.

A influência da temperatura no sistema catalítico e os resultados obtidos neste estudo (Tabela 11) estão em concordância com a pesquisa realizada por Jin L. *et al.*^{53,89,90}. A referência citada demonstrou que o aumento da temperatura exerceu um impacto positivo na conversão da reação de cicloadição entre o CO₂ e os epóxidos. Esses achados corroboram os resultados obtidos neste trabalho e reforçam a importância da temperatura

como um parâmetro crucial no desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes. A Tabela 11 mostra que o sistema apresentou baixa conversão a 25 °C, mas obteve um aumento significativo da conversão à medida que a temperatura foi aumentada. A conversão foi de apenas 2% a 25 °C, mas aumentou para 39% a 50 °C. À medida que a temperatura aumentava gradualmente, os valores de conversão também aumentaram, chegando a 93% a 70 °C e atingindo 95% a 80 °C. Portanto, a temperatura adequada de reação é de 70 °C, uma vez que a diferença de 10 °C entre 70 °C e 80 °C não resultou em uma diferença significativa na conversão, nas condições de reação. Esses resultados reforçam que temperaturas mais elevadas fornecem maior energia ao sistema, aumentando a taxa de reação e promovendo uma maior quantidade de colisões efetivas entre os reagentes, o que resulta em uma maior conversão.

Tabela 11. Influência da temperatura na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para formação de carbonato.

Temperatura (°C)	Conversão de SO (%) ^a	TON ^b	TOF ^c
25	2	20	3
50	39	386	48
70	92	935	117
80	95	952	119

Condição padrão de reação: [Zn(T4CPP)] Catalisador (0,003 mmol 0,1 mol%), **TBAB** (0,06 mmol 2,0 mol%), epóxido (3 mmol), P_[CO₂] = 1 bar. ^aA conversão e a seletividade foram estimadas a partir do espectro de ¹H RMN da mistura de reação. Seletividade > 99%, ^bTON = número de rotatividade (mol de epóxido consumido)/(mole de catalisador). ^cTOF = frequência de rotatividade TON h⁻¹.

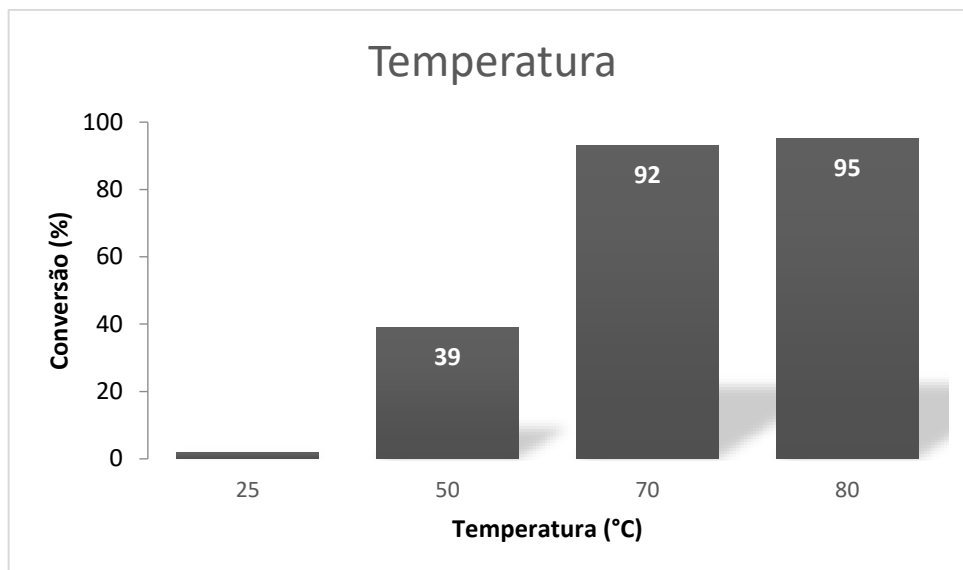


Gráfico 4. Influência da temperatura na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)] meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozinco(II).

Com base nos resultados obtidos e na análise comparativa com pesquisas anteriores^{86,91}, conclui-se que a condição ótima para maximizar a eficiência da reação de cicloadição de CO₂ e epóxido de estireno, visando a formação de carbonato cíclico, é a temperatura de 70 °C.

5.5.6. Otimização de carga de catalisador

Ao se analisar a influência da carga de catalisador na conversão em carbonato cíclico (Tabela 12), observou-se que um aumento gradual na carga catalítica resultou em um aumento proporcional na conversão até a proporção de 0,1 mol%. Quando a carga de catalisador foi aumentada de 0,025 mol% até 0,1 mol%, houve um aumento significativo na conversão, com incremento de 11,9% de conversão a cada 0,025 mol% de catalisador. Isso indica que o aumento da quantidade de catalisador pode aumentar a eficiência da reação, promovendo uma maior conversão dos reagentes em produtos desejados.

No entanto, ao se utilizar uma carga de 0,15 mol% de catalisador, foi observado uma diminuição na conversão. Isso pode ser atribuído a um efeito

inibitório ou de saturação, em que uma quantidade excessiva de catalisador pode levar a reações secundárias indesejadas ou ao bloqueio de sítios ativos no catalisador.

Tabela 12. Influência da carga de catalisador na conversão das reações entre CO₂ e SO para formação de carbonato cíclico.

Carga Cat. (mol%)	Conversão (%) ^a	TON ^b	TOF ^c
0,025	59	2367	296
0,05	71	1418	177
0,1	92	935	117
0,15	85	570	71

Condição padrão de reação: [Zn(T4CPP)]Catalisador, TBAB (0,06 mmol 2,0 mol%), epóxido (3 mmol), P_[CO₂] = 1 bar, 70 °C. ^aA conversão e a seletividade foram estimadas a partir do espectro de ¹H RMN da mistura de reação. Seletividade > 99%, ^bTON = número de rotatividade (mol de epóxido consumido)/(mole de catalisador). ^cTOF = frequência de rotatividade TON h⁻¹.

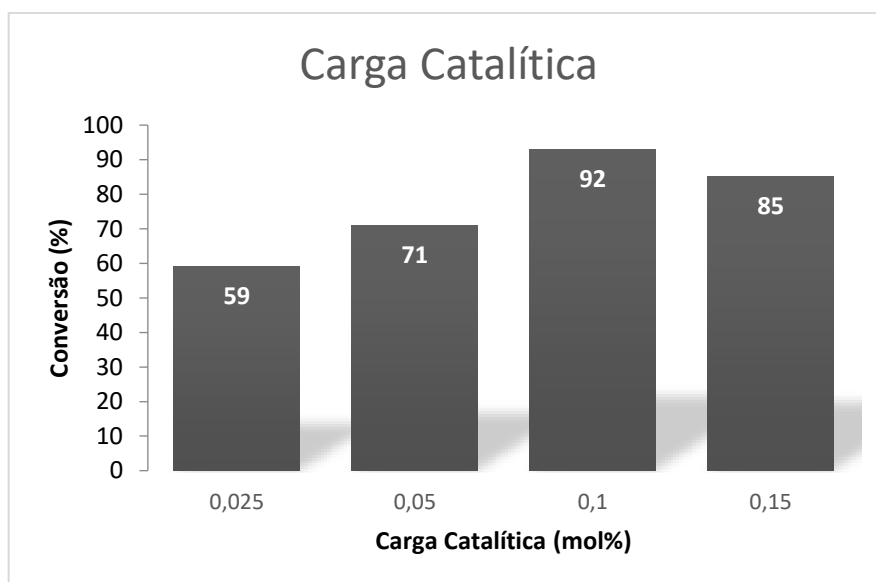


Gráfico 5. Influência da carga catalítica na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)] meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozinc(II).

Esses resultados sugerem que a carga catalítica de 0,1 mol% é a ideal para maximizar a conversão em carbonato cíclico. Um nível muito baixo de catalisador pode resultar em uma conversão insuficiente, enquanto um nível muito alto pode levar a uma diminuição da conversão devido a envenenamento do catalisador. Portanto, é importante encontrar um equilíbrio na quantidade de catalisador utilizado para obter os melhores resultados.

5.5.7. Otimização de tipo de cocatalisador

Para a avaliação da influência do ânion na atividade catalítica foram testados diferentes cocatalisadores no sistema. O centro metálico no macrociclo e o ânion proveniente do cocatalisador atuam como ácido de Lewis e base de Lewis ou nucleófilo, respectivamente, em que ambos trabalham cooperativamente para a abertura do anel epóxido. Para a avaliação da influência do ânion na atividade catalítica foram testados diferentes cocatalisadores no sistema. O efeito do ânion X^- na atividade catalítica foi examinado usando brometo de tetrabutilamônio (TBAB), cloreto de tetrabutilamônio (TBAC), iodeto de tetrabutilamônio (TBAI), cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio (PPNC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP), como cocatalisadores (Tabela 12). A ordem da atividade catalítica é TBAI (98%) > TBAB (93%) > PPNC (80%) > TBAC (67%) >> DMAP (1,5%). As espécies TBAB e TBAI apresentaram atividade catalítica próximas, ao avaliar a relação de custo-benefício é mais favorável utilizar TBAB para otimização da reação de acoplamento de CO_2 e epóxidos.^{74,92,93} O DMAP é uma base nitrogenada com alta afinidade pelo centro metálico do complexo. Nesse caso, a coordenação preferencial entre o $[Zn(T4CPP)]$ e o DMAP resulta na formação de uma espécie cataliticamente inativa⁹⁴, na qual o sítio ativo para a coordenação do epóxido não está disponível. Isso impede a ativação do epóxido pelo centro metálico do catalisador (ácido de Lewis) e, conseqüentemente, a ocorrência da reação de cicloadição entre o CO_2 e o epóxido; praticamente não havendo formação do carbonato.⁹⁵

Para avaliar a influência dos cátions no cocatalisador, o PPNC foi usado para comparação direta com o TBAC. Comparando-se os dois experimentos (Tabela 13), pode-se observar que a natureza do cátion do cocatalisador teve alguma influência sobre o sistema catalítico. Alguns dos fatores que podem influenciar na diferença na eficiência catalítica entre TBAC (67% de conversão) e PPNC (80% de conversão) pode ser parcialmente atribuída à força da associação iônica entre os cátions e ânions. No caso do TBAC, o ânion cloreto pode estar mais preso ao cátion tetra-n-butilamônio, limitando sua disponibilidade e eficiência catalítica. Em contraste, a força de interação entre o cátion trifenilfosfônio e o ânion cloreto no PPNC pode proporcionar um ambiente mais favorável para a catálise, resultando em uma maior conversão. Comportamento semelhante foi observado em trabalhos utilizando os mesmos sais como fontes de nucleófilo⁹⁵⁻⁹⁷. Um segundo fator pode estar associado à natureza higroscópica desses sais e à presença consequente de água, podendo ocorrer reações secundárias, diminuindo a conversão para carbonato.

Tabela 13. Influência do tipo de co-catalisador na conversão das reações entre CO₂ e SO para formação de carbonato cíclico.

Cocatalisador	conversão (%) ^a	TON ^b	TOF ^c
[Zn(T4CPP)]/TBAC	67	667	83
[Zn(T4CPP)]/TBAB	92	935	117
[Zn(T4CPP)]/TBAI	98	980	123
[Zn(T4CPP)]/PPNC	80	800	100
[Zn(T4CPP)]/DMAP	1,5	15	18

Condição padrão de reação: Catalisador (0,003 mmol 0,1 mol%), Cocatalisador (0,06 mmol 2,0 mol%), epóxido (3 mmol), P_[CO₂] = 1 bar, 70 °C, tempo 8 h. ^aA conversão e a seletividade foram estimadas a partir do espectro de ¹H RMN da mistura de reação. Seletividade > 99%, ^bTON = número de rotatividade (mol de epóxido consumido)/(mol de catalisador). ^cTOF = frequência de rotatividade TON h⁻¹.

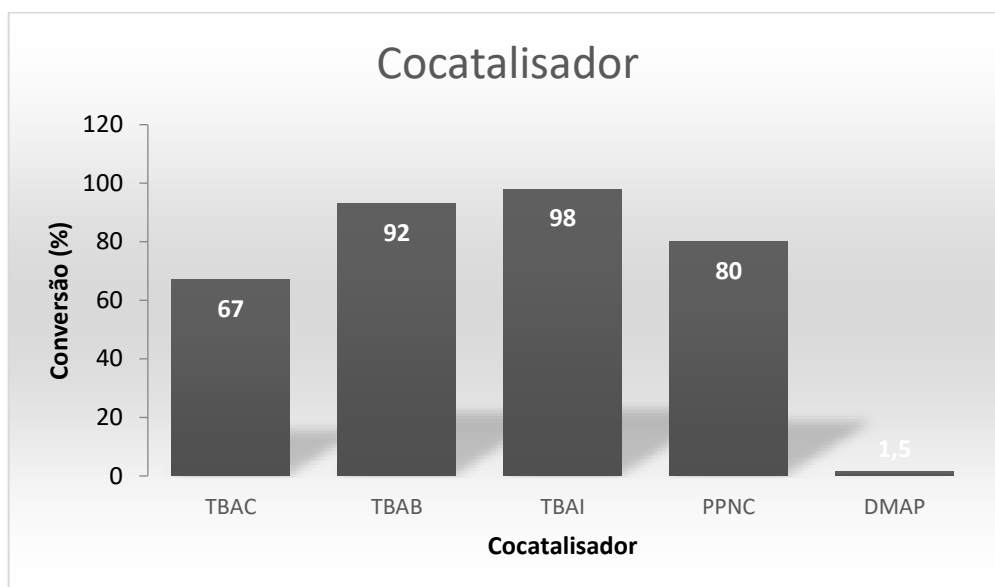


Gráfico 6. Influência do tipo de cocatalisador na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)] meso-tetraquis (4-carboxifenil)porfirinatozinco(II).

5.5.8. Otimização de carga de cocatalisador

A quantidade de cocatalisador desempenha um papel importante na eficiência da reação catalítica. Neste estudo, foram realizados experimentos para avaliar o efeito da carga do cocatalisador (Tabela 14). Os resultados indicaram que à medida que a quantidade de cocatalisador aumenta, a conversão também aumenta. Inicialmente, com uma carga catalítica de 0,5 mol%, foi obtida uma conversão de 71%. Ao aumentar a carga para 1,0 mol%, houve apenas um leve aumento na conversão, atingindo 74%. No entanto, ao aumentar ainda mais a carga para 2,0 mol%, a conversão foi significativamente incrementada, alcançando 93% em um tempo de reação de 8 h.

Esses resultados sugerem que um aumento na quantidade de cocatalisador tem um impacto positivo na conversão da reação. Aumentar a

carga de cocatalisador resulta em uma maior disponibilidade de fonte de nucleófilos, o que favorece a abertura do anel do epóxido. Tal comportamento foi observado em outros estudos, como exemplo Qin Y. e colaboradores⁵⁰. A seleção da carga de cocatalisador ideal depende de um equilíbrio entre a eficiência da reação e a seletividade do processo. Uma carga catalítica muito baixa pode resultar em uma conversão insatisfatória, enquanto uma carga muito alta pode levar a efeitos indesejados. Portanto, é necessário encontrar a carga catalítica ótima que maximize a conversão desejada sem comprometer a seletividade.

Tabela 14. Influência da carga cocatalisador (TBAB) na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para formação de carbonato cíclico.

Carga Cocat. (mol%)	Conversão (%) ^a	TON ^b	TOF ^c
0,5	71	714	89
1	74	735	92
1,5	81	806	101
2	93	935	117

Condição padrão de reação: Catalisador [Zn(T4CPP)](0,003 mmol 0,1 mol%), Cocatalisador (TBAB), epóxido (3 mmol), P_[CO₂] = 1 bar, 70 °C, tempo 8 h. ^aA conversão e a seletividade foram estimadas a partir do espectro de ¹H RMN da mistura de reação. Seletividade > 99%, ^bTON = número de rotatividade (moles de epóxido consumidos)/(moles de catalisador). ^cTOF = frequência de rotatividade TON h⁻¹.

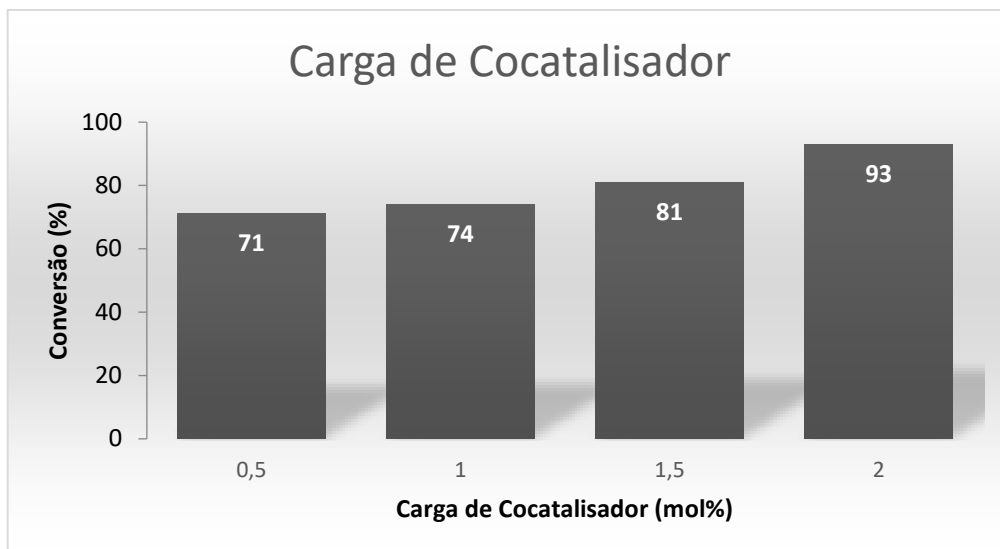


Gráfico 7. Gráfico 4. Influência da carga de cocatalisador na conversão das reações entre CO₂ e epóxido para a formação de carbonato cíclico, catalisadas por metaloporfirina [Zn(T4CPP)](Zinco (II) meso-tetraquis (4-carboxifenil) porfirina).

Com base nos resultados obtidos e na análise comparativa com estudos anteriores, conclui-se que a carga ótima de cocatalisador para prosseguir com a otimização foi de 2 mol%.

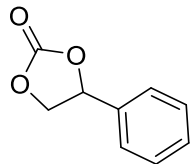
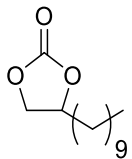
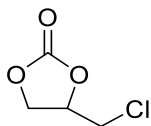
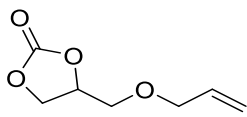
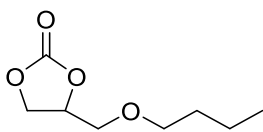
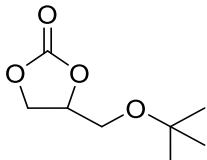
5.5.9. Transformação de diferentes epóxidos em carbonatos cíclicos

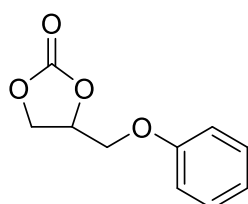
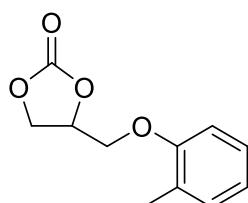
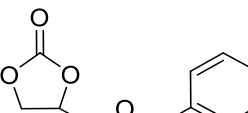
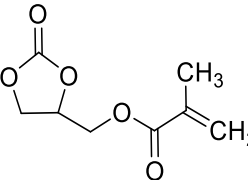
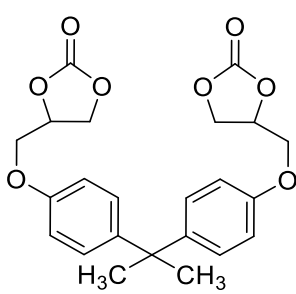
Para avaliar a versatilidade e aplicabilidade do sistema catalítico **[Zn(T4CPP)]/TBAB**, foram testados mais 10 substratos com diferentes grupos substituintes (Tabela 15), utilizando-se as condições otimizadas anteriormente. Para alguns epóxidos foram obtidos excelentes resultados de conversão para a formação do respectivo carbonato cíclico. Contudo, para outros foi necessário um maior tempo de reação para se atingir conversões maiores.

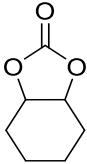
A síntese dos carbonatos cíclicos, a partir de diferentes epóxidos, foi realizada sob condições otimizadas, utilizando-se como catalisador a **[Zn(T4CPP)]** (0,003 mmol; 0,1 mol%), o TBAB como cocatalisador (0,06 mmol; 2,0 mol%), 3 mmol do epóxido, sob uma pressão de CO₂ de 1 bar. As reações foram conduzidas a 70 °C por 8 h e 24 h.

A conversão também foi determinada por análise de RMN ¹H, sendo uma medida quantitativa que indica a proporção da transformação do reagente em produto com base nas integrais obtidas do espectro, enquanto o rendimento é uma medida quantitativa, calculada com base na massa obtida a partir separação do produto por cromatografia em coluna. Ambas as medidas são importantes e fornecem informações complementares sobre a eficácia geral do processo químico. Os espectros de RMN dos produtos obtidos estão disponíveis no Anexo 7.3. Os diferentes carbonatos produzidos a partir da reação de cicloadição de CO₂ e epóxidos foram isolados usando coluna cromatográfica e caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C, além de espectrometria de massas de alta resolução por ionização por electrospray (ESI), possibilitando uma análise detalhada das estruturas moleculares dos produtos.

Tabela 15. Tabela de escopos para a reação entre epóxidos e dióxido de carbono, utilizando [Zn(T4CPP)] como catalisador.

Entrada	Epóxido	Carbonato formado	Conversão do epóxido (%) ^a	TON ^b	TOF ^c	Rendimento do carbonato formado (%)
01	SO		93	935	117	89
02	ED		96	962	120	90
03	ECH		>99	990	124	94
04	AGE		65	649	81	
05			94*	943*	39*	89
06	BGE		95	952	119	
07			>99*	990*	41*	93
08	TBGE		92	917	115	85

09	EPP		77	769	96	
10			86*	862*	36*	80
11	GME		>99	990	124	96
12				54	538	67
13	BZGE					
13			85*	855*	36*	81
14	GM		64	641	80	
15			>99*	999*	41*	
16	BF		27	271	34	
17			35*	353*	15*	

18	CO		6	56	7
19			13*	126*	5*

Condição padrão de reação: Catalisador (0,003 mmol 0,1 mol%), Cocatalisador (0,06 mmol 2,0 mol%), epóxido (3 mmol), $P_{[CO_2]} = 1$ bar, 70 °C, 8 h e 24 h*. ^aA conversão e a seletividade foram estimadas a partir do espectro de ¹H RMN da mistura de reação. ^bTON = número de rotatividade (mol de epóxido consumido)/(mol de catalisador). ^cTOF = frequência de rotatividade TON h⁻¹. **(SO)** Óxido de estireno, **(ECH)** Epicloridrina, **(ED)** 1,2-Epoxydodecano, **(CO)** Óxido de ciclohexeno **(AGE)** Alil glicidil éter, **(BGE)** Éter glicidílico de butila, **(TBGE)** Éter glicidílico de terc-butila, **(EPP)** 1,2-Epoxi-3-fenoxipropano, **(GME)** Éter glicidílico de 2-metilfenila, **(GM)** Metacrilato de glicidila, **(BF)** Éter diglicidílico de bisfenol A, **(BZGE)** Éter glicidílico de benzila.

Os resultados obtidos para os diferentes epóxidos, demonstraram uma eficácia notável na conversão e seletividade para a formação de carbonato de cíclico correspondente. Destaca-se que a reação ocorreu sob condições suaves, sob pressão atmosférica e a uma temperatura de 70 °C, que é relativamente baixa em comparação com os trabalhos já reportados^{55,89,98}. Epóxidos monossustituídos possuem um único grupo substituinte ligado ao anel de oxirano, enquanto epóxidos dissustituídos têm dois grupos substituintes ligados ao anel. Os epóxidos monossustituídos, como observado nas entradas 1 e 2, revelam uma maior reatividade devido ao fator estérico associado à sua estrutura, resultando em conversões mais elevadas durante o processo catalítico. Os epóxidos monossustituídos apresentam em seu grupo substituinte átomos eletronegativos (entradas de 3 a 15), que retiram densidade eletrônica da ligação carbono-carbono do anel epóxido, induzindo o carbono menos substituído mais eletrofílico. Isso os torna mais suscetíveis a reações de adição nucleofílica, facilitando a abertura do anel epóxido e contribuindo para sua reatividade. As conversões para óxido de estireno (SO entrada 1 Tabela 15) e 1,2-Epoxydodecano (ED entrada 2 Tabela 15) foram de 93% e 96%, respectivamente. Para os epóxidos nas entradas de 3 a 15, as conversões foram superiores a 85% em 8 h. No entanto, quando se trata de epóxidos com substituintes volumosos, como o bisfenol A (BF

entradas 16 e 17) ou epóxidos dissustituídos, como o óxido de ciclohexeno (CO entradas 18 e 19), a conversão nem sempre é tão elevada devido às considerações estéricas associadas a essas estruturas, com conversões de 35% e 13% em 24 h, respectivamente para BF e CO. O óxido de ciclohexeno apresenta duas substituições no anel, gerando um impedimento estérico que resulta em uma baixa conversão.

Esses resultados ressaltam a viabilidade e a promissora aplicação prática desse método catalítico para a produção de carbonatos cíclicos a partir da cicloadição de CO₂ e epóxidos, com potenciais benefícios em termos de economia de energia e aproveitamento de dióxido de carbono gerado a partir de fontes antropogênicas.

Para contextualizar os resultados obtidos neste estudo dentro do cenário mundial, é relevante compará-los com os resultados relatados na literatura referentes ao uso de catalisadores porfirínicos em reações de cicloadição de CO₂ e epóxidos para a formação de carbonatos cíclicos.

A Tabela 16 resume os resultados de conversões da reação catalítica de cicloadição de dióxido de carbono e óxido de estireno para a formação de carbonato de estireno em sistemas homogêneos. Esta comparação destaca a eficiência catalítica de diferentes catalisadores e condições reacionais, fornecendo uma visão abrangente do desempenho desses sistemas na produção de carbonatos cíclicos.

Tabela 16. Resultados da reação de cicloadição de CO₂ e epóxidos com catalisadores metaloporfirínicos

Ref.	Epóxido		Catalisador		Cocatalisador		Pressão (Bar)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Conv. (%)
	Epóx.	(mmol)	Cat.	(mol%)	Cocat.	(mol%)				
1 [51]	SO	12,5	MnP6	0,02	TBAB	1	1	60	48	47
2 [53]	SO	6,25	1	0,02	TBAI	1	1	90	36	90
3 [54]	SO	10	E-m6	0,2	--	--	1	60	8	76
4 [99]	SO	40	Zn(NCP)Cl	0,02	TBAB	0,08	17	120	3	99
5 [100]	SO	3	^a 1c	0,5	--	--	17	10	48	37
6 [91]	SO	1,2	1	0,0083	--	--	12	114	6,7	48
7 [96]	SO	62,5	MnP5	0,002	TBAI	1	30	100	3	99
8 [Este trabalho]	SO	3	[Zn(T4CPP)]	0,1	TBAB	2	1	70	8	93

^aSolvente; 500 µL CHCl₃

Ao comparar os resultados obtidos com diferentes catalisadores que possuem carga catalítica menor, observamos que as reações realizadas em temperaturas mais altas nem sempre representam uma vantagem significativa. Embora as temperaturas elevadas possam acelerar a taxa de reação devido à maior disponibilidade de energia, isso também implica em um maior gasto energético. Além disso, em alguns casos, o aumento da temperatura pode levar a efeitos indesejados, como a polimerização dos reagentes ou reações secundárias, o que pode resultar em uma perda de seletividade resultando na formação de subprodutos indesejados. Portanto, a seleção da temperatura de reação deve levar em consideração não apenas a eficiência da reação, mas também a economia de energia e a manutenção da seletividade do processo.

Portanto, os dados apresentados na tabela refletem a variedade de abordagens e estratégias empregadas na síntese de catalisadores e otimização de condições de reação para promover a conversão desejada. Essa análise comparativa é essencial para avaliar a viabilidade e eficácia dos sistemas homogêneos na síntese de compostos de interesse industrial e ambiental.

Neste trabalho a reação de cicloadição de CO₂ e epóxido ocorre em condições suaves de temperatura e pressão, resultando em altas taxas de conversão. Além disso, é utilizada uma quantidade pequena de catalisador em comparação com estudos anteriores, o que reduz custos e minimiza efeitos indesejados. Esses resultados indicam que é possível obter alta conversão com uma abordagem mais eficiente e sustentável.

5.6. Estudo cinético: Determinação das energias do estado de transição

Um estudo cinético foi conduzido empregando-se a Lei de Arrhenius para determinar a energia de ativação (E_a) e a equação de Eyring para avaliar os parâmetros termodinâmicos de ativação (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger), demonstrando, dessa forma, a interação sinérgica entre o catalisador e o cocatalisador, utilizando um sistema binário composto por um catalisador porfirínico de zinco [Zn(T4CPP)] e um cocatalisador TBAX (X = Cl, Br e I). A reação ocorreu em condições suaves, com pressão mantida em 1 bar e temperatura variando entre 40 °C e 80 °C, sendo a evolução da conversão reacional monitorada por espectroscopia de RMN de ¹H.

Determinar os parâmetros cinéticos de uma reação química é fundamental para compreender os processos envolvidos. Esses estudos fornecem uma compreensão detalhada dos mecanismos reacionais em nível molecular, permitindo a otimização das condições de reação, aumento da eficiência e rendimento dos processos, além de prever o comportamento da reação em diferentes contextos. O estudo cinético também desempenha um papel crucial no design e na otimização de catalisadores, fornecendo

informações sobre os passos determinantes da velocidade e o papel dos catalisadores na reação.

O objetivo principal do estudo cinético é avaliar a importância do complexo metaloporfirínico no sistema catalítico e compará-lo com o sistema que utiliza apenas o TBAB.

No experimento do estudo cinético, a síntese do carbonato de estireno foi conduzida em diferentes temperaturas, sendo que para cada temperatura a reação foi realizada em um período de 8 h e foram retiradas alíquotas da reação em intervalos de uma hora. Posteriormente, essas amostras foram preparadas e analisadas por espectroscopia de RMN de ^1H para determinar a conversão da reação ao longo do tempo. Esse procedimento permitiu acompanhar a conversão reacional em função do tempo para cada temperatura testada, fornecendo dados essenciais para a compreensão dos parâmetros cinéticos da reação a partir das equações de Eyring e Arrhenius.

A consideração de pseudo-primeira ordem é possível porque, neste contexto, embora a reação não seja realmente de primeira ordem em relação ao epóxido, a concentração dos catalisadores e do CO_2 permanece praticamente constante durante a reação. Isso significa que as concentrações desses reagentes não mudam significativamente ao longo do tempo em comparação com a concentração do epóxido, que é o reagente limitante. Portanto, a variação da concentração do epóxido domina o comportamento cinético da reação, permitindo que a reação seja tratada como pseudo-primeira ordem. Essa abordagem simplifica a análise e a determinação dos parâmetros cinéticos, tornando-os mais fáceis de calcular e interpretar.

A equação geral de taxa para a reação de cicloadição pode ser expressa como descrito na Equação 1. As concentrações do catalisador e cocatalisador e a pressão de CO_2 não mudam durante os experimentos então eles podem ser considerados constantes, e a Equação 1 pode ser simplificada como na Equação 2, em que k_{obs} é a constante de taxa observada. Em seguida, assumindo uma pseudo-primeira ordem na concentração do epóxido ($a = 1$) e combinando as Equações 2 e 4 a equação de taxa pode ser escrita

como apresentado na Equação 5. Ao se integrar a Equação 5 em relação ao tempo, obtém-se a Equação 6, que foi utilizada para determinar o valor de k_{obs} em diferentes temperaturas^{52,101}.

$$v = k[SO]^a[CO_2]^b[ZnTCPP]^c[TBAB]^d \quad (1)$$

$$v = k_{obs}[SO]^a \quad (2)$$

$$\text{Onde, } k_{obs} = [CO_2]^b[ZnTCPP]^c[TBAB]^d \quad (3)$$

$$v = -d[SO]/dt \quad (4)$$

$$-\frac{d[SO]}{dt} = k_{obs}[SO] \quad (5)$$

$$-\ln[SO] = k_{obs} \cdot t \quad (6)$$

A energia de ativação (E_a) para a síntese de carbonato de estireno (SC) foi determinada usando a equação de Arrhenius (Equação 7). O logaritmo natural da constante de velocidade observada (k_{obs}) foi plotado em relação ao recíproco da temperatura absoluta para se obter o gráfico de Arrhenius (Equação 8). A inclinação da linha de melhor ajuste no gráfico de Arrhenius forneceu a energia de ativação através da Equação 8.

$$k_{obs} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\ln k_{obs} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Os parâmetros de ativação termodinâmica, incluindo a entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e a entropia de ativação (ΔS^\ddagger), foram avaliados usando a equação de Eyring. A constante de velocidade (k) foi correlacionada com a entalpia e entropia de ativação usando a equação de Eyring (Equação 9). Ao

aplicar o logaritmo natural em ambos os lados da equação de Eyring, a entalpia e entropia de ativação foram obtidas a partir da inclinação e interceptação da linha de melhor ajuste, respectivamente Equação 10.

$$K = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (9)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) \quad (10)$$

Essas equações e cálculos permitiram a determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos na síntese de SC usando o sistema contendo a porfirina [Zn(T4CPP)] e TBAB como cocatalisador.

As ilustrações gráficas mostram a diminuição da quantidade de SO ao longo de um período de 8 h, com pontos marcados a cada intervalo de 1 hora, em diferentes temperaturas, nos sistemas que utilizam TBAB e [Zn(T4CPP)]/TBAB como catalisadores. Essas representações, apresentadas na figura 36, destacam a notável influência do catalisador [Zn(T4CPP)] e da temperatura na conversão do SO em carbonato.

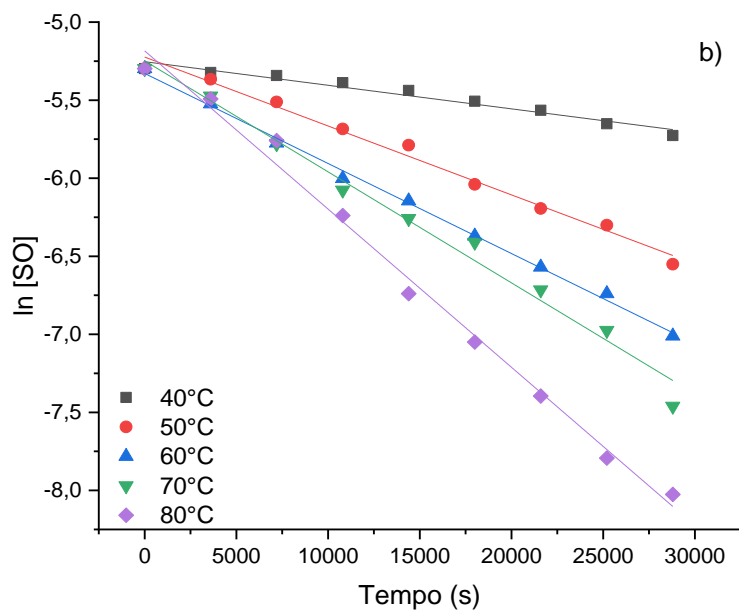
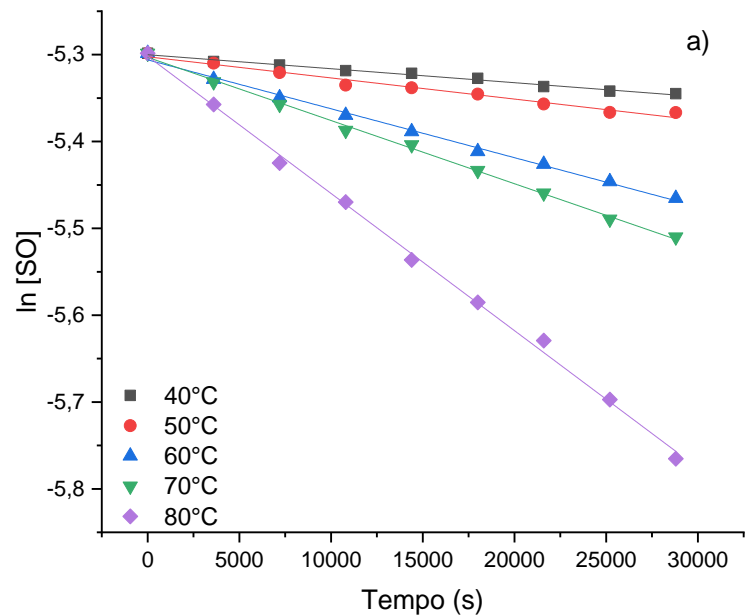


Figura 36. Diminuição da quantidade de SO em função do tempo em várias temperaturas usando a) apenas TBAB e b) [Zn(T4CPP)]/TBAB. Condições de reação: SO (3 mmol), TBAB (2 mol%) ou [Zn(T4CPP)] (0,1 mol%)/TBAB (2 mol%) e 1 bar de CO₂.

Os gráficos de Arrhenius apresentados na Figura 37 evidenciam de forma clara a influência do catalisador [Zn(T4CPP)] na diminuição da energia de ativação.

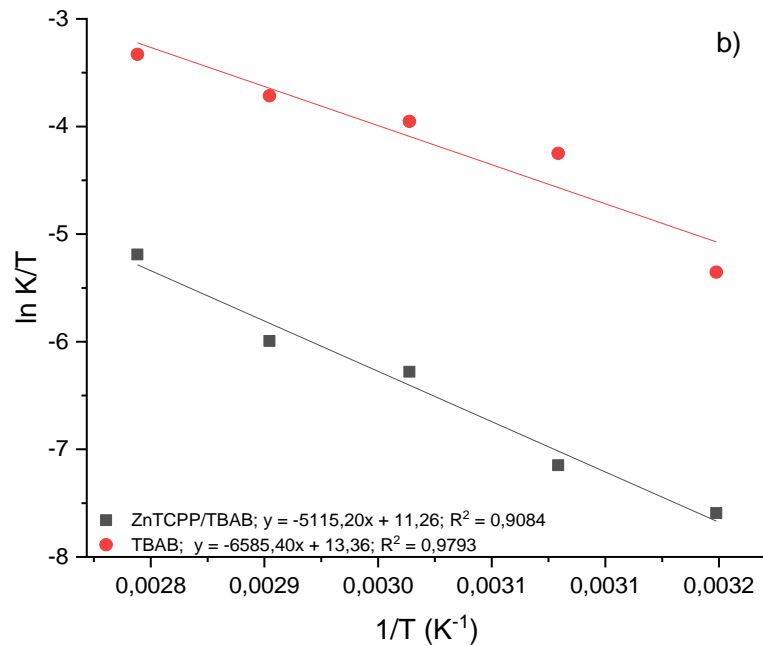
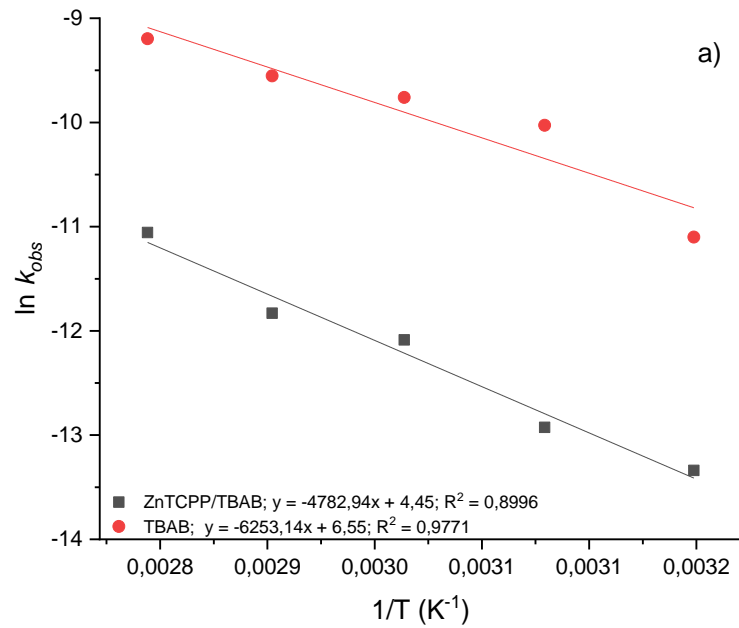


Figura 37. a) Gráficos de Arrhenius para a formação de SC sistema [Zn(T4CPP)]/TBAB e somente com TBAB. b) Gráficos de Eyring para a formação de SC sistema [Zn(T4CPP)]/TBAB e somente com TBAB. Condições de reação: SO (3 mmol), TBAB (2 mol%) ou [Zn(T4CPP)] (0,1 mol%)/TBAB (2 mol%) e 1 bar de CO₂.

Assim como foram conduzidos os experimentos exclusivamente com o uso de TBAB, também foram realizados experimentos utilizando apenas TBAC e TBAI, a fim de entender como diferentes sais de amônio podem afetar a eficiência e seletividade da reação catalítica, e as representações gráficas (Figura 38) da quantidade de SO ao longo do tempo, em diferentes temperaturas, foram registradas para cada sistema.

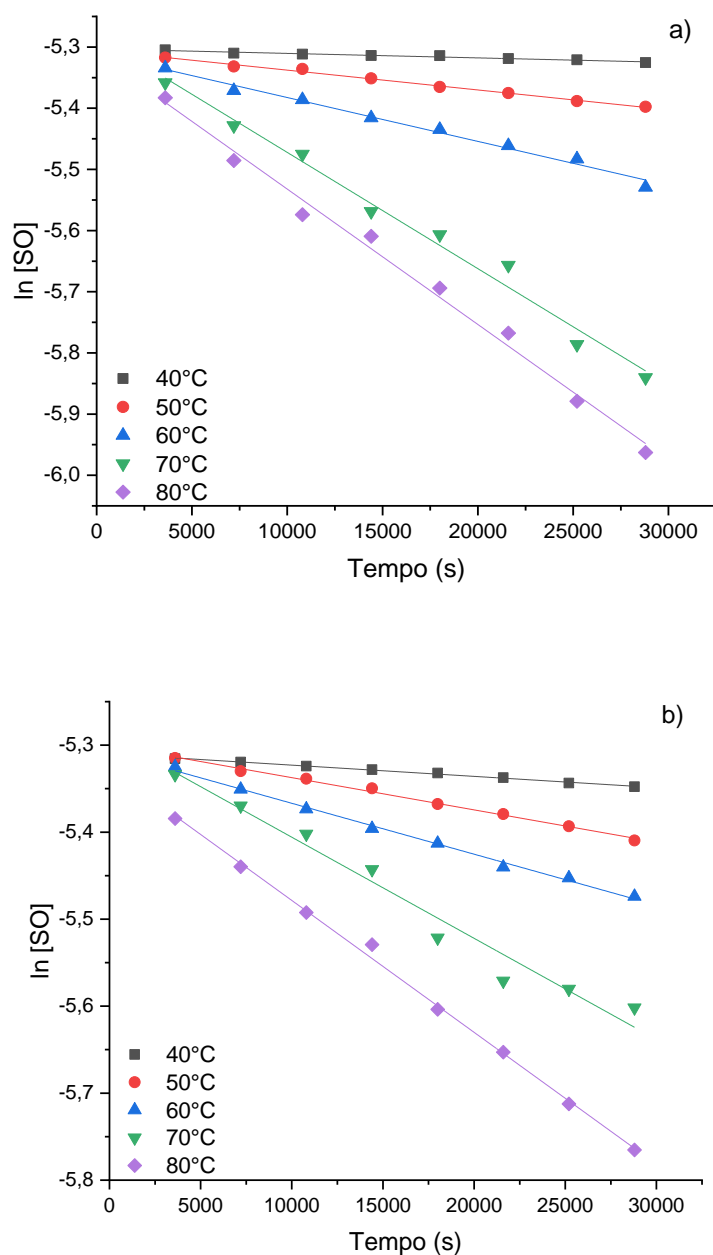


Figura 38. Diminuição da quantidade de SO em função do tempo em várias temperaturas usando a) TBAC (2 mol%) e b) TBAI (2 mol%) Condições de reação: SO (3 mmol) e 1 bar de CO₂.

Os gráficos de Arrhenius, apresentados na (Figura 39a), comparam a influência das energias de ativação nos sistemas utilizando exclusivamente TBAC e TBAI.

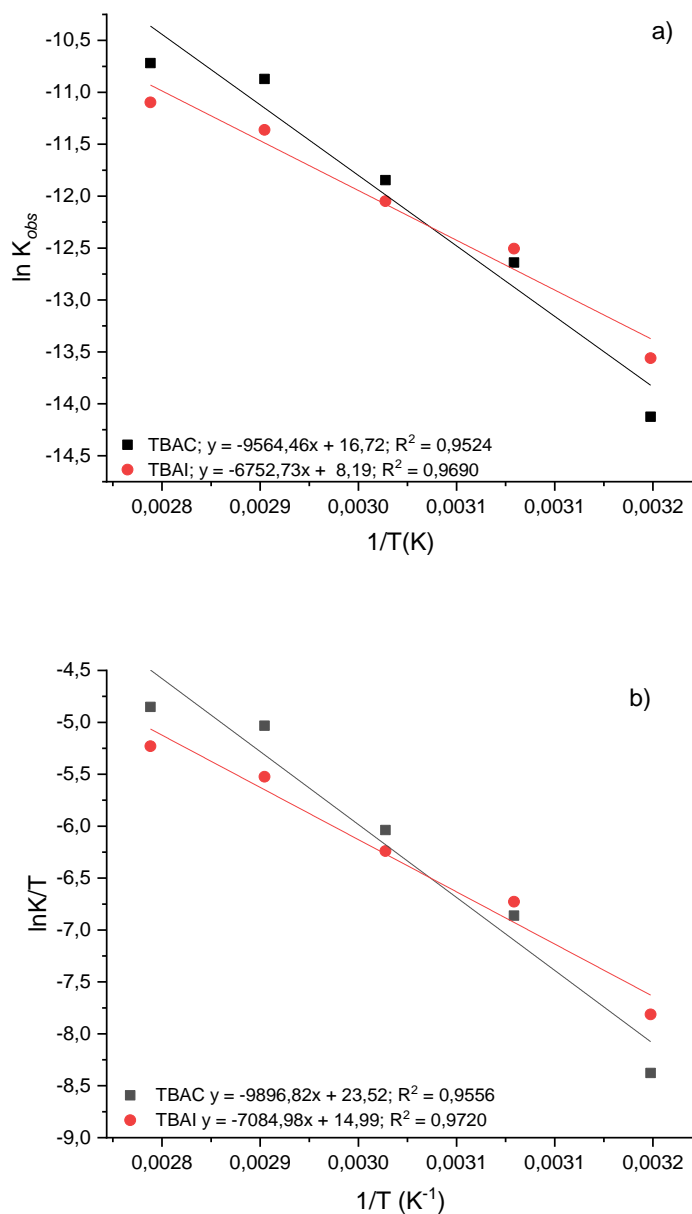


Figura 39. a) Gráficos de Arrhenius para a formação de SC sistema TBAC e TBAI. b) Gráficos de Eyring para a formação de SC sistema com exclusivamente TBAC e exclusivamente com TBAI. Condições de reação: SO (3 mmol), e 1 bar de CO₂.

Tabela 17. Parâmetros de ativação para formação de SC utilizando o sistema binário [Zn(T4CPP)]/TBAB e apenas TBAB ou TBAC ou TBAI.

Catalyst	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
[Zn(T4CPP)]/TBAB	39,76	81,28	42,52	-103,92
TBAB	51,98	87,30	54,75	-87,29
TBAI	56,14	86,09	58,90	-72,91
TBAC	79,51	82,99	82,28	-1,92

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger; T = 373 \text{ K.}$$

Os resultados obtidos revelam uma redução significativa na energia de ativação quando o sistema catalítico é composto por uma combinação de [Zn(T4CPP)] e TBAB, com um valor de 39,76 kJ mol⁻¹. Este resultado indica a eficácia do sistema binário na promoção da reação de cicloadição, possivelmente devido a uma interação sinérgica entre os centros catalíticos, resultando em uma maior eficiência na ativação dos reagentes.

Por outro lado, ao empregar apenas TBAB como catalisador, observa-se uma energia de ativação de 51,98 kJ mol⁻¹, o que indica uma eficiência catalítica inferior em comparação com o sistema binário. A diferença sugere que a presença de [Zn(T4CPP)] desempenha um papel crucial na redução da energia de ativação, facilitando a ativação do óxido de estireno.

Ao comparar os catalisadores TBAC (Cloreto de Tetrabutilamônio) e TBAI (Iodeto de Tetrabutilamônio), nota-se que as energias de ativação foram de 79,51 kJ mol⁻¹ e 56,14 kJ mol⁻¹, respectivamente. Esses valores mais elevados de energia de ativação podem ser atribuídos às diferenças na capacidade como grupos abandonadores dos átomos de halogênios presentes nos catalisadores. Notavelmente, o íon brometo, presente no TBAB, revela um equilíbrio entre nucleofilicidade e capacidade como grupo abandonador quando comparado ao cloreto e ao iodeto, devido à sua eletronegatividade moderada e ao tamanho intermediário. Assim, a variação na eficiência catalítica entre estes compostos pode ser diretamente

relacionada à sua capacidade de influenciar a reatividade dos reagentes através de interações nucleofílicas e como grupos abandonadores.

A comparação das variações de energias termodinâmicas (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) entre o sistema binário composto por [Zn(T4CPP)] e TBAB e o sistema bifuncional utilizando apenas TBAB como catalisador revelou diferenças significativas nos parâmetros energéticos. A diferença observada na variação de entalpia de $42,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ no sistema binário, e no sistema bifuncional esta variação foi determinada como sendo $54,75 \text{ kJ mol}^{-1}$. Constata-se que a [Zn(T4CPP)] desempenha um papel fundamental na estabilização dos intermediários reacionais, diminuindo a energia necessária para atingir o estado intermediário da reação.

Os valores teóricos de entropia para os sistemas catalíticos de formação de carbonato cíclico a partir de epóxido e dióxido de carbono revelam diferentes microestados durante a reação¹⁰¹. O sistema [Zn(T4CPP)]/TBAB exibe uma redução significativa na entropia apresentando um valor de $-103,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, sugerindo uma organização molecular mais ordenada dos intermediários, enquanto os sistemas TBAB e TBAI mostram reduções menos pronunciadas com valores de variação de entropia iguais a $-87,29$ e $-72,91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, indicando menos interações entre os reagentes. O sistema utilizando TBAC apresenta uma variação de entropia quase nula de apenas $-1,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, sugerindo uma organização molecular mínima entre os intermediários. Essas variações na entropia refletem diferenças nas interações catalíticas, influenciando a eficiência e a seletividade da reação.

5.7. Estudo de mecanismo: usando espectrometria de massa de alta resolução (EMAR)

A espectrometria de massa de alta resolução tem se mostrado uma ferramenta de suma importância na investigação de mecanismos de reações químicas. Em trabalhos já reportados, tem sido relatadas técnicas de estudo de mecanismos de reação por meio de análises por espectroscópicas de RMN ^1H , UV-vis e IV^{51,102,103}. Neste estudo, utilizou-se a espectrometria de massas para auxiliar na elucidação do mecanismo de uma reação de cicloadição entre dióxido de carbono e óxido de estireno, catalisada por **(1a)** [Zn(T4CPP)]. Para uma compreensão mais abrangente do processo, realizaram-se análises prévias tanto do óxido de estireno (Figura 40) quanto do catalisador **1a**. (Figura 41) isoladamente, visando entender melhor o comportamento das moléculas e possíveis interações que possam ocorrer durante a reação de interesse.

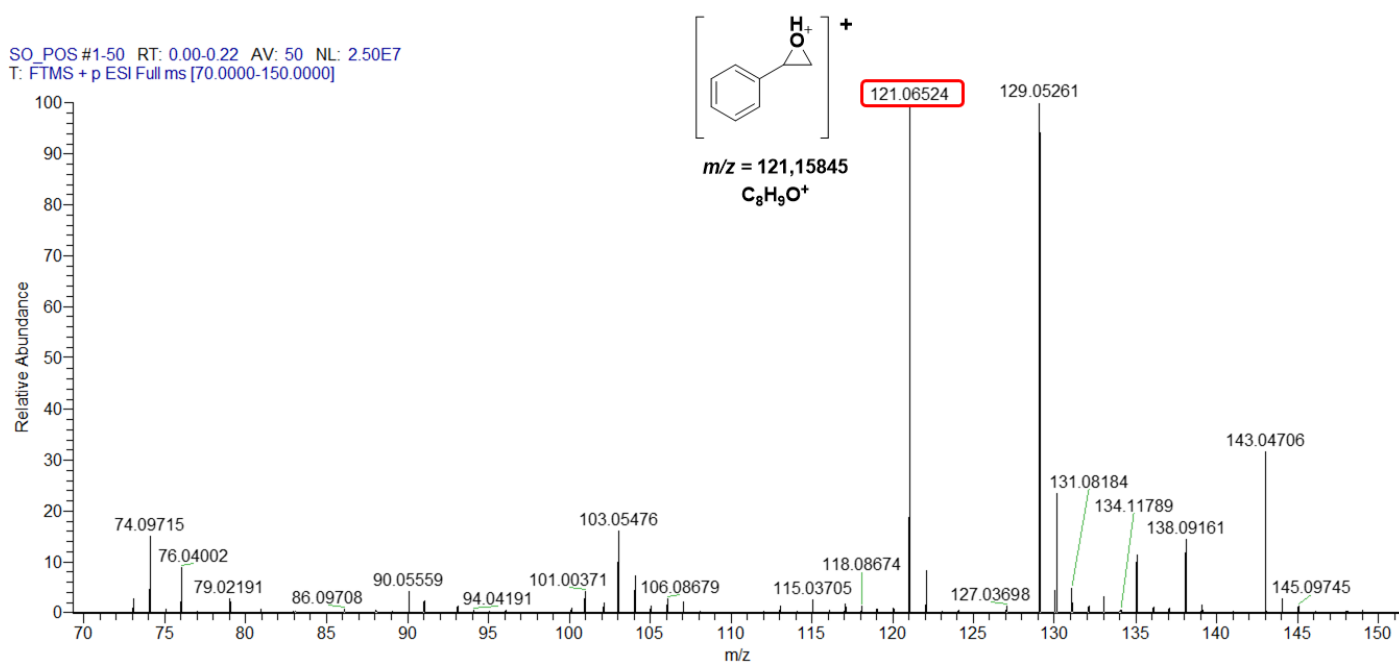
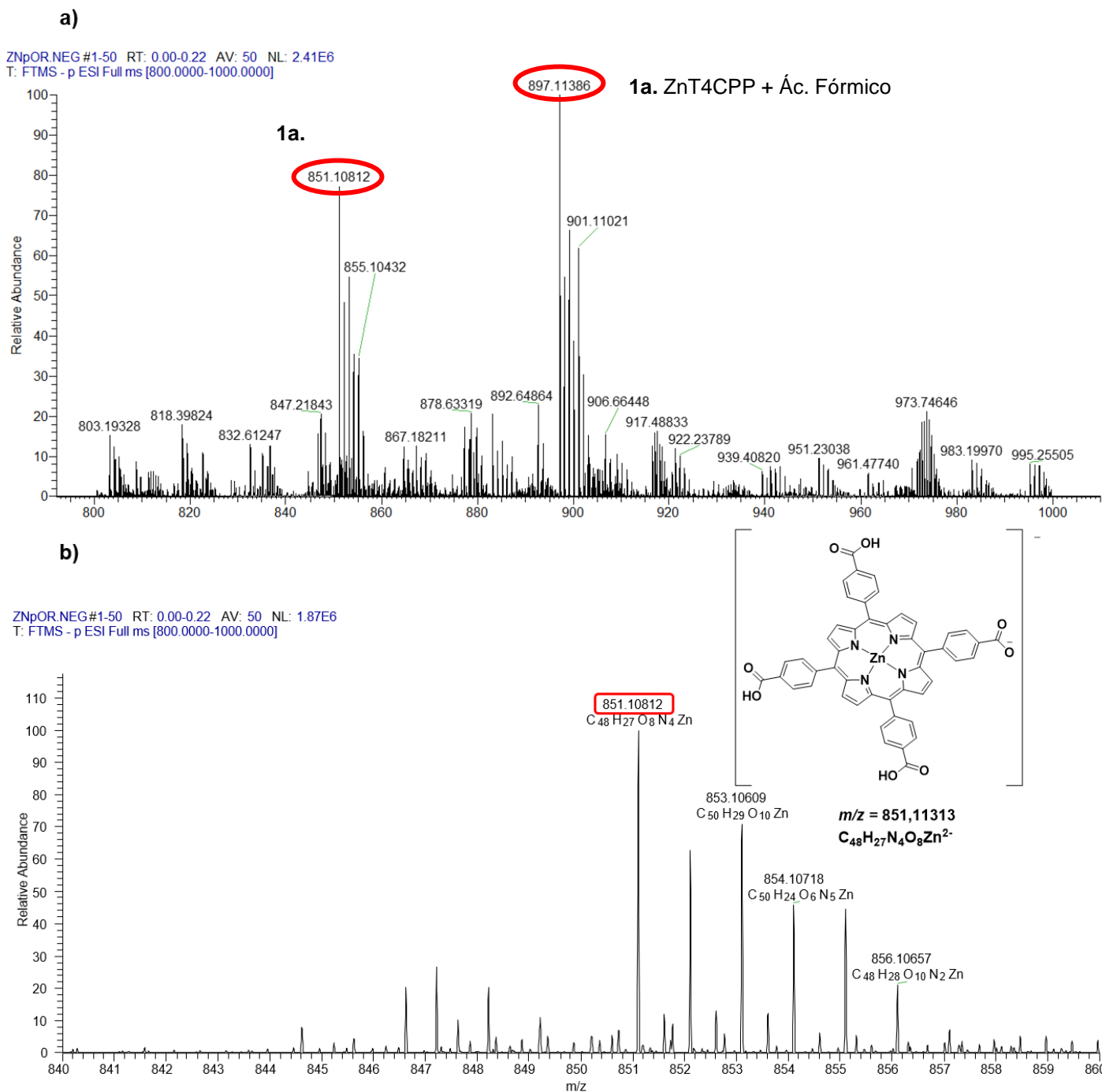


Figura 40. Espectro de massa de alta resolução do óxido de estireno (SO), ESI-ms em metanol, modo positivo.



Na análise da amostra contendo o catalisador **1a** ([Zn(T4CPP)]), observa-se a presença de dois sinais de maior intensidade no espectro de massas. Um deles, a m/z igual a 851,10812, corresponde ao íon do complexo

1a. O outro sinal, a m/z igual a 897,1186, corresponde a um aduto formado entre o próprio **1a** e o ácido fórmico, proveniente do aduto ($[Zn(T4CPP) + HCOO^-]$) do solvente utilizado no experimento de análise.

Para a realização deste estudo, o seguinte procedimento foi adotado: um balão de fundo redondo foi inicialmente preenchido com epóxido e catalisador **1a**. ($[Zn(T4CPP)]$). Os reagentes foram então mantidos sob agitação por 1 hora a 70 °C. Após a primeira etapa, uma amostra (Alíquota 1) da reação foi retirada para análise por EMAR. Em seguida, o cocatalisador TBAB foi introduzido no sistema, mantendo as condições de agitação iniciais por mais uma hora. Após esse tempo, uma segunda amostra (Alíquota 2) foi coletada. Posteriormente, CO_2 foi adicionado ao sistema e outra amostra (Alíquota 3) foi retirada ao final do período designado para análise.

Na primeira alíquota, era esperado que o intermediário correspondente à ativação do epóxido pelo catalisador **1a** estivesse presente. O espectro de massas obtido a partir da análise dessa alíquota 1 (Figura 42) revela a presença de íon que corresponde à ativação do epóxido numa proporção de 2:1 (epóxido:1a), sugerindo que uma única molécula do catalisador é capaz de ativar simultaneamente duas moléculas do epóxido.

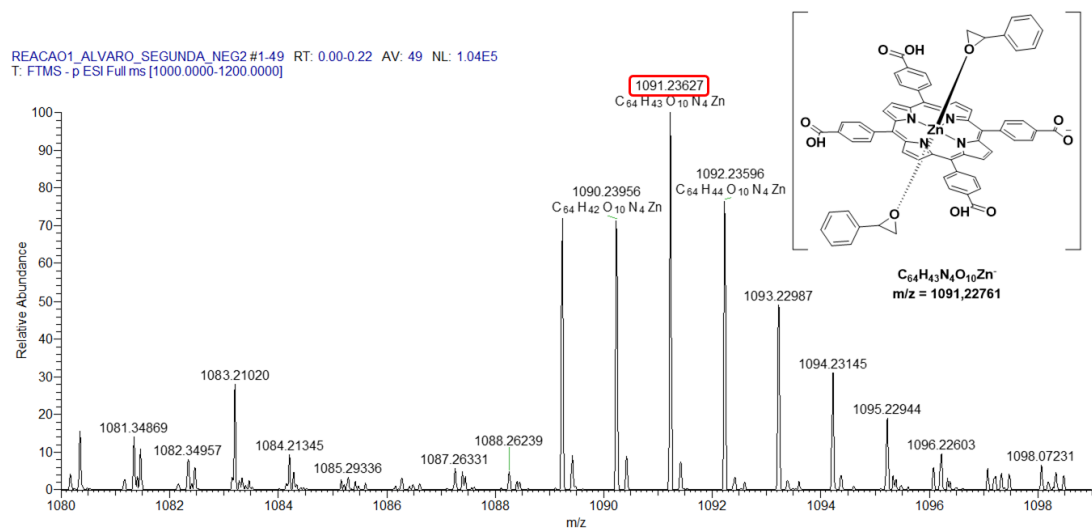


Figura 42. Espectro de massa: alíquota (1), intermediário de ativação da reação de cicloadição, ESI-*ms* em metanol, modo positivo.

A ausência de detecção dos íons correspondentes à abertura do anel do epóxido e à inserção do CO₂ ao alcóxido nas alíquotas 2 e 3 pode ser atribuída a possibilidade de que nessas etapas não ocorre a formação de intermediários estáveis, mas sim a passagem direta por estados de transição, como já reportado anteriormente¹⁰⁴.

A detecção do intermediário de ativação do epóxido é fundamental na compreensão dos mecanismos catalíticos envolvidos na abertura de anéis epóxidos. Esta descoberta oferece uma visão direta dos passos envolvidos na reação catalisada, fornecendo informações valiosas sobre os processos de ativação de substratos. Além disso, demonstra a importância fundamental do catalisador metálico no sistema, pois é esse componente que desempenha um papel crucial na ativação do epóxido e na formação de dois intermediários reativo simultâneos. A presença do catalisador metálico facilita a interação entre o epóxido e o centro metal, promovendo a ativação eficiente do substrato e fornecendo o ambiente adequado para a reação ocorrer.

5.8. Proposta de mecanismo de formação de carbonatos cíclicos por meio de cicloadição de CO₂ a epóxidos

Os sistemas catalíticos geralmente se baseiam-se na ativação do anel epóxido para facilitar sua abertura, embora também tenham sido descritas metodologias que se concentram na ativação do CO₂ ou na ativação dupla do CO₂ e do epóxido. Esses sistemas podem ser classificados como binários (de dois componentes) ou bifuncionais (de um único componente), dependendo da fonte do nucleófilo presente no catalisador. Nos sistemas de dois componentes, um catalisador é necessário para ativar o epóxido e um cocatalisador é necessário para fornecer o nucleófilo necessário para abrir o epóxido e atuar como grupo de saída na etapa final da reação, geralmente um sal de amônio quaternário como o brometo de tetrabutilamônio. Quando o composto que ativa o epóxido também é a fonte do nucleófilo, o sistema é chamado de bifuncional. As estratégias para ativar o epóxido podem envolver o uso de um ácido de Lewis, geralmente um complexo metálico, ou ácidos de Brønsted que funcionam como doadores de ligação de hidrogênio (DBHs), que podem ser organocatalisadores ou qualquer composto capaz de formar uma ligação de hidrogênio com o epóxido. A maioria dos catalisadores baseados em DBH para a cicloadição de CO₂ e epóxidos são compostos orgânicos que contêm grupos -OH, -COOH ou -NH⁹³. Quando a H₂T4CPP foi utilizada como catalisador em conjunto com TBAB, foi observada uma atividade catalítica relativa, sugerindo que pode estar desempenhando o papel de um ácido de Brønsted devido aos grupos carboxílicos presentes na H₂T4CPP. Esses grupos funcionais podem interagir com os substratos da reação, facilitando a sua ativação e promovendo as etapas catalíticas necessárias para formação do carbonato¹⁰⁵.

Com base em trabalhos da área, uma proposta de mecanismo de reação para o sistema catalítico foi considerada (Figura 43). A reação inicia-se com o catalisador que participa como um ácido de Lewis, ativando dois epóxidos simultaneamente, por coordenação ao centro metálico (1), intermediário detectado por espectrometria de massas, enquanto o cocatalisador (TBAB) fornece o nucleófilo para abertura do anel do epóxido, formando o intermediário alcóxido (2), reagindo com o dióxido de carbono (3). O nucleófilo fornecido pelo cocatalisador, precisa ter como característica, ser

um bom grupo de saída para que ocorra uma reação intramolecular formando anel na etapa final do mecanismo, que irá produzir o carbonato cíclico com anel de cinco membros regenerando o catalisador e cocatalisador¹⁰⁶.

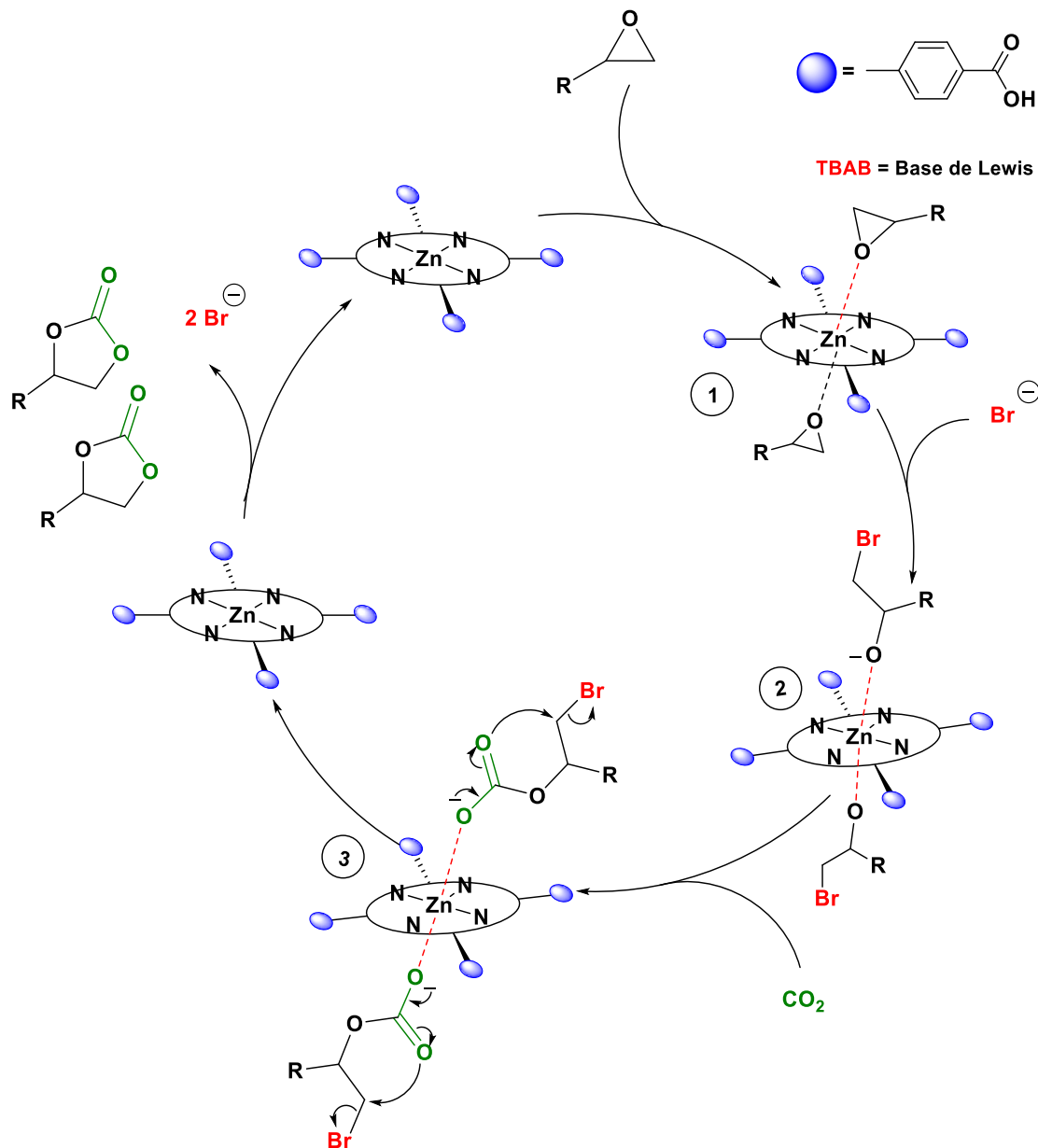


Figura 43. Proposta de mecanismo para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO_2 , catalisado por $[Zn(T4CPP)]$.

6. Conclusão

Neste estudo, foram realizadas com sucesso a síntese e a caracterização de seis metaloporfirinas derivadas de H₂T4CPP e H₂T4SPP, utilizando os íons metálicos zinco(II), manganês(III) e cobre(II). As metaloporfirinas obtidas foram submetidas a uma extensa caracterização por meio de diversas técnicas analíticas. A espectroscopia por absorção na região do ultravioleta-visível permitiu a análise das transições eletrônicas características das metaloporfirinas enquanto a espectroscopia de absorção na região do infravermelho proporcionou informações sobre as ligações químicas presentes nas moléculas. Além disso, a análise termogravimétrica foi empregada para estudar a estabilidade térmica dos compostos sintetizados, a análise de CHN foi realizada afim determinar a composição elementar das metaloporfirinas.

Adicionalmente, destaca-se que essas seis metaloporfirinas sintetizadas foram empregadas como catalisadores em reações de cicloadição entre dióxido de carbono (CO₂) e epóxido, representando uma aplicação inédita desses compostos neste tipo de reação. A utilização dessas metaloporfirinas como catalisadores para essa classe específica de reações apresenta um potencial significativo, uma vez que a cicloadição CO₂-epóxido é uma rota importante para a síntese de carbonatos cíclicos, compostos que possuem diversas aplicações industriais, como solventes em diversas aplicações, monômeros para síntese de polímeros, monômeros na indústria farmacêutica e agropecuária e acadêmicas. Essa abordagem amplia o escopo de aplicação das metaloporfirinas e demonstra sua versatilidade como catalisadores em reações de importância estratégica na catálise homogênea.

Em testes catalíticos iniciais em uma reação padrão, realizada sob condições idênticas foi possível realizar uma comparação direta entre os desempenhos catalíticos das metaloporfirinas, identificando o catalisador mais eficiente para a reação em questão. O catalisador mais ativo identificado nos testes foi o **1a** (porfirina com grupos carboxilatos e zinco como centro

metálico) combinado com TBAB, revelando-se promissor para aplicações catalíticas. Com base nesse resultado, prosseguiu-se para uma série de otimizações das condições de reação, visando determinar a condição ideal para maximizar a eficiência do processo. Durante essas otimizações, as reações foram conduzidas sob pressão atmosférica e em temperaturas variando entre 40 e 70 °C, buscando determinar o equilíbrio ideal entre a atividade catalítica e a viabilidade prática das condições experimentais.

Uma vez determinada a condição ideal, conduziu-se a reação de cicloadição entre o dióxido de carbono e diferentes epóxidos. Os resultados foram altamente promissores, com 12 epóxidos diferentes convertidos com conversões superiores a 92% e rendimentos superiores a 85%. Os carbonatos cíclicos obtidos foram isolados por meio de coluna cromatográfica e devidamente quantificados, possibilitando a determinação dos rendimentos das reações. Os carbonatos obtidos neste estudo foram submetidos a uma caracterização abrangente utilizando técnicas analíticas avançadas, incluindo ressonância magnética nuclear de próton e carbono, além de espectrometria de massas, permitindo uma caracterização detalhada dos mesmos. Esses resultados indicam o potencial do sistema catalítico desenvolvido neste estudo para a produção de carbonatos cíclicos, utilizando CO₂ como matéria-prima.

O desenvolvimento de sistemas catalíticos para a fixação química de dióxido de carbono é uma área de grande importância e os resultados deste trabalho mostram que a utilização de **1a** [Zn(T4CPP)] e TBAB como catalisador e cocatalisador, respectivamente, em um sistema homogêneo binário, pode ser uma estratégia promissora para a síntese de carbonatos cíclicos com alta eficiência e seletividade.

Neste trabalho também foi realizado um estudo cinético empregando-se um sistema catalítico binário composto por um catalisador de metaloporfirina **1a** ([Zn(T4CPP)]) e um cocatalisador (TBAB), obtendo como único produto carbonato de estireno. A combinação sinérgica de **1a** e TBAB demonstrou uma redução significativa na energia de ativação, indicando uma

eficiência catalítica superior em comparação com catalisadores individuais. A análise das variações termodinâmicas revelou a influência crucial de **1a** na estabilização dos intermediários reacionais, contribuindo para a diminuição da energia necessária para alcançar o estado intermediário da reação. Além disso, as diferenças nas variações de entropias sugerem distintos níveis de organização molecular entre os sistemas catalíticos, afetando diretamente a eficiência e seletividade da reação. Essas descobertas não são apenas fundamentais para o conhecimento dos mecanismos de reação, mas também oferecem orientações valiosas para o desenvolvimento de novas estratégias catalíticas com aplicações potenciais em diversos campos do uso do CO₂ como reagente.

Este estudo também demonstrou a eficácia da espectrometria de massas de alta resolução para a investigação de mecanismos da reação de cicloadição de CO₂ e epóxido com consequente formação de carbonato cíclico. Ao se utilizar essa técnica, foi possível elucidar uma etapa do mecanismo da reação de cicloadição entre dióxido de carbono (CO₂) e óxido de estireno, catalisada por **1a**. A análise detalhada das amostras revelou a presença de complexos intermediários e adutos formados durante diferentes estágios da reação. A compreensão das interações entre os reagentes, catalisadores e produtos intermediários foi facilitada por meio das análises prévias do óxido de estireno e do catalisador isoladamente. Além disso, a ausência de detecção de íons correspondentes a certas etapas da reação nas alíquotas 2 e 3 sugere a possibilidade de passagem direta por estados de transição, corroborando os achados anteriores na literatura.

7. Anexos

7.1. Espectro de absorção na região do infravermelho H₂T4CPP e H₂T4SPP

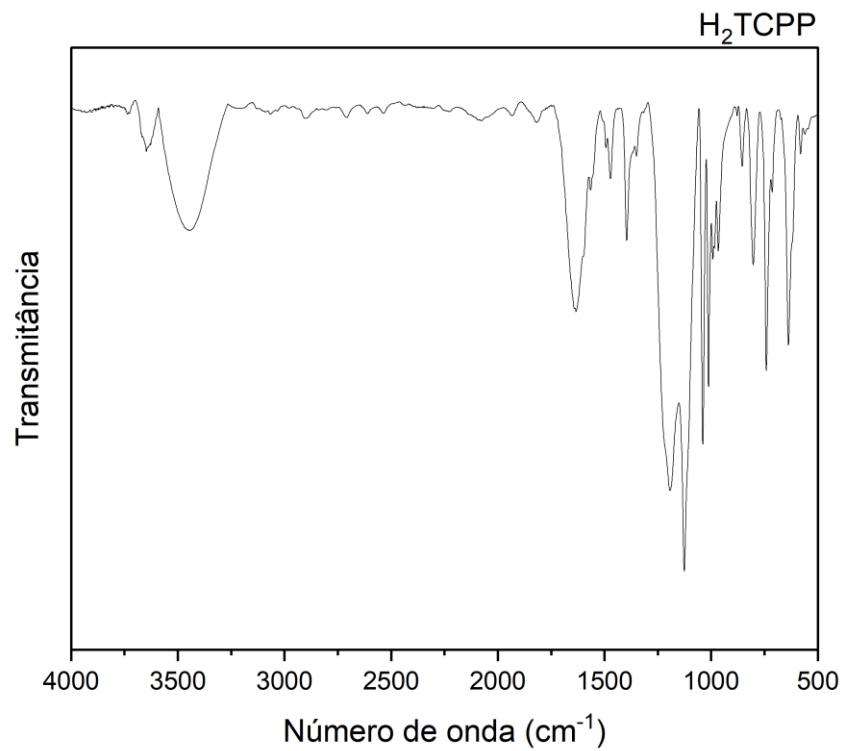


Figura 44. Espectro na região do infravermelho de H₂T4CPP, em pastilha de KBr.

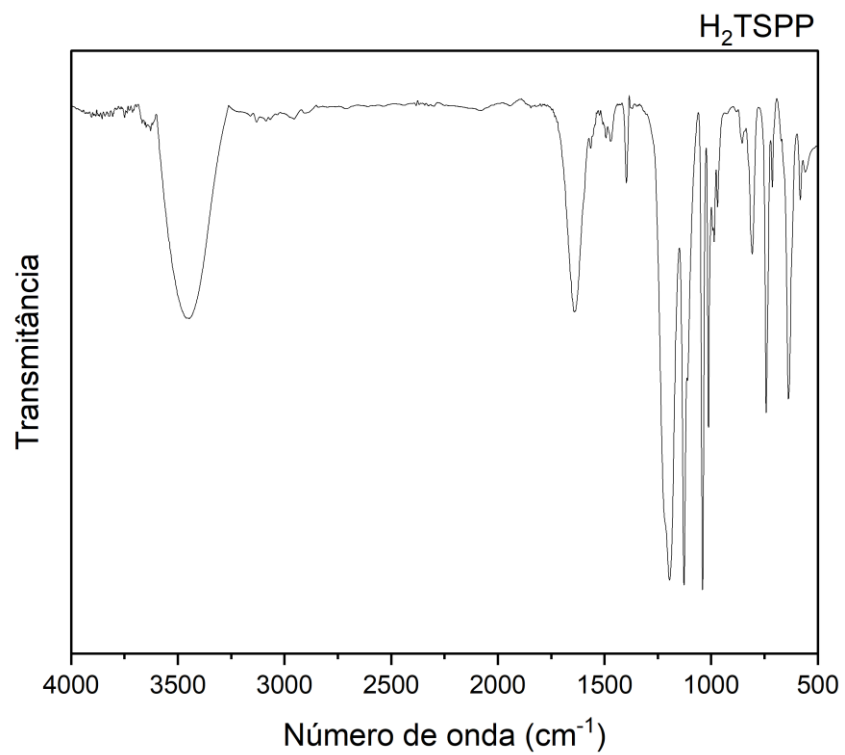


Figura 45. Espectro na região do infravermelho de H₂T4SPP, em pastilha de KBr.

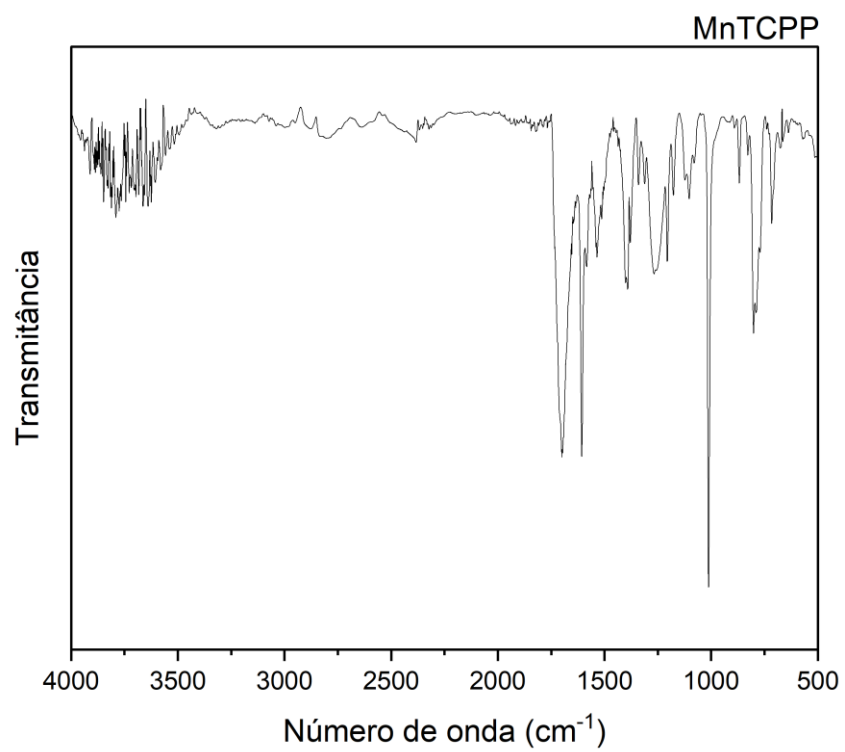


Figura 46. Espectro na região do infravermelho de H₃[Mn(T4CPP)], em pastilha de KBr.

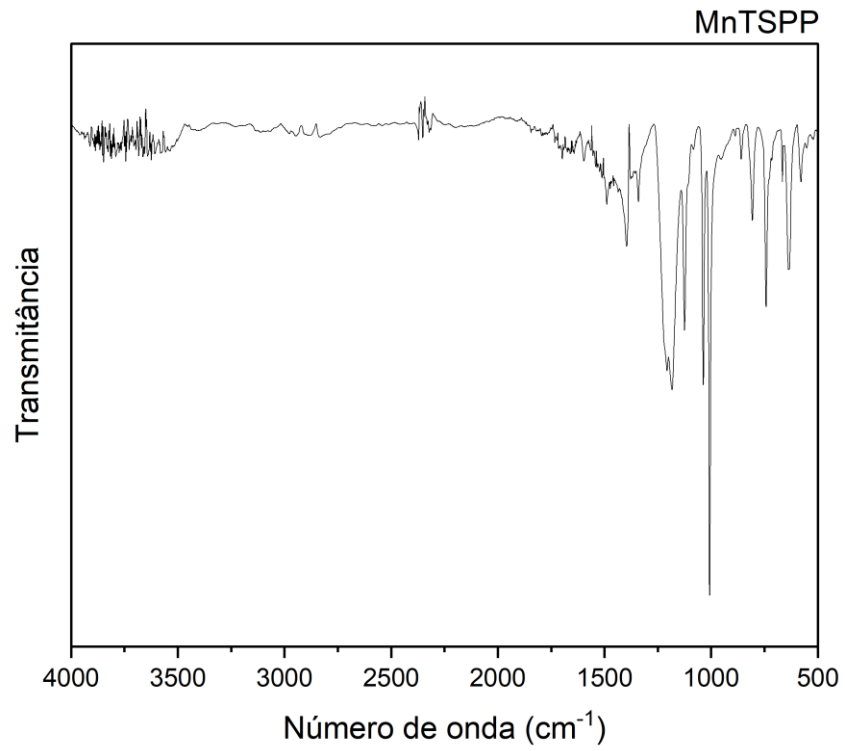


Figura 47. Espectro na região do infravermelho de H₃[Mn(T4SPP)] , em pastilha de KBr.

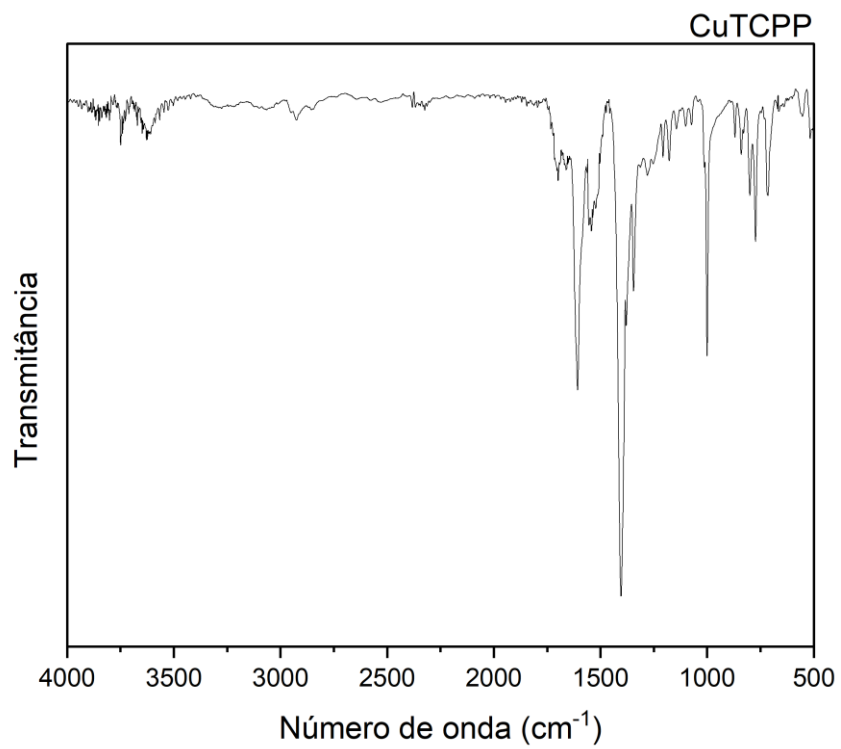


Figura 48. Espectro na região do infravermelho de [Cu(T4CPP)] , em pastilha de KBr.

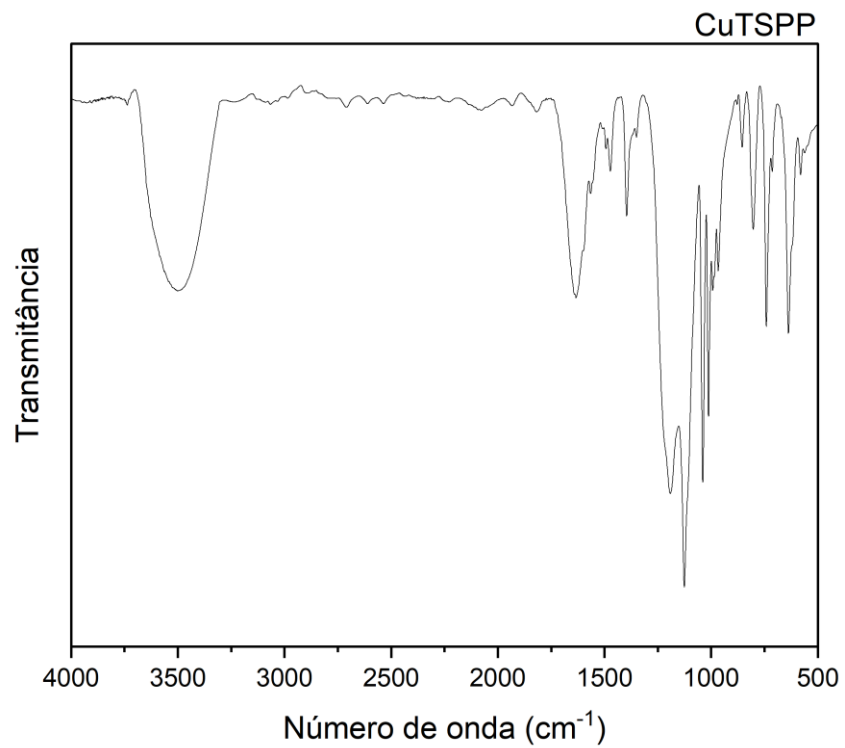


Figura 49. Espectro na região do infravermelho de [Cu(T4SPP)] , em pastilha de KBr.

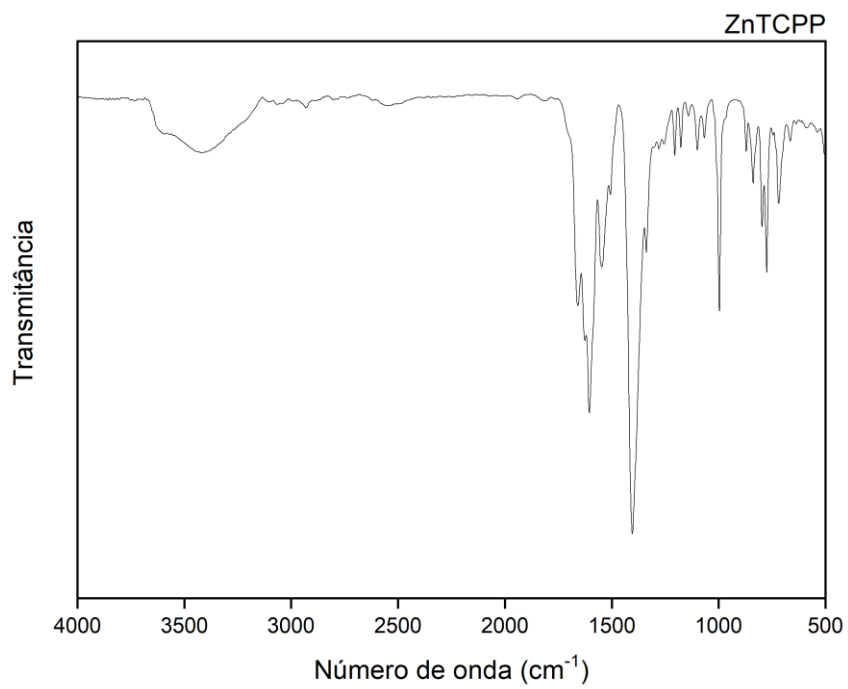


Figura 50. Espectro na região do infravermelho de [Zn(T4CPP)], em pastilha de KBr.

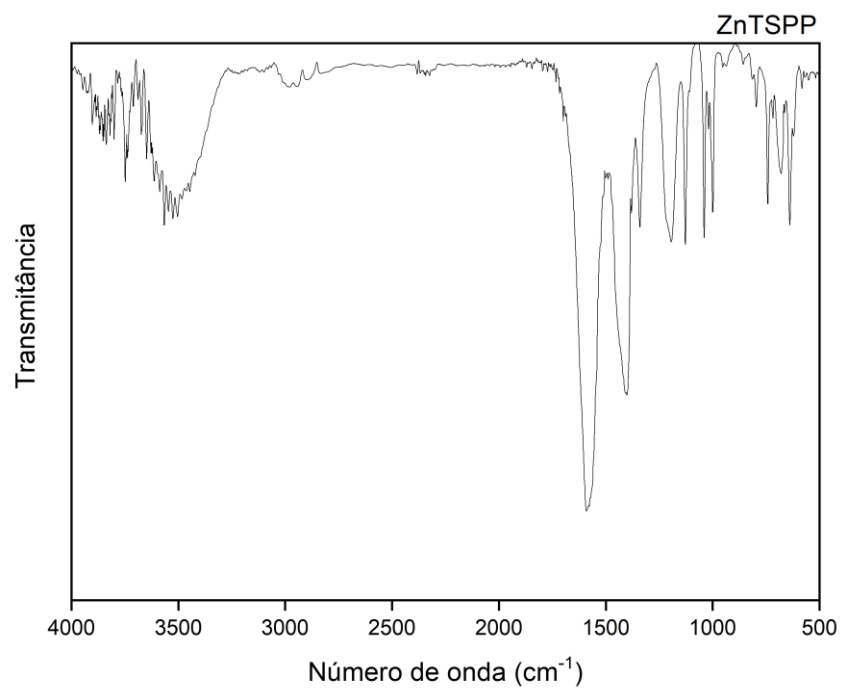


Figura 51. Espectro na região do infravermelho de [Zn(T4SPP)], em pastilha de KBr.

7.2. Análises termogravimétricas

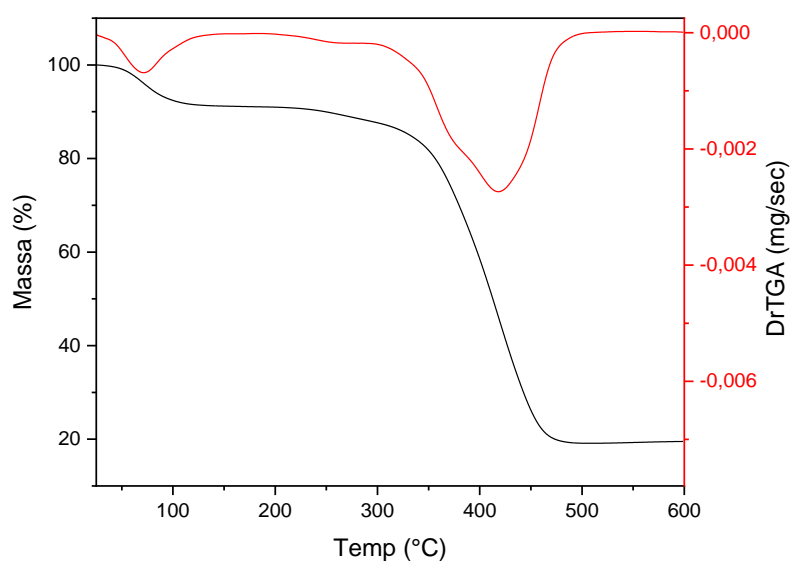


Figura 52. Análise Termogravimétrica [Zn(T4CPP)]: Atmosfera: ar sintético (50 mL.min⁻¹).

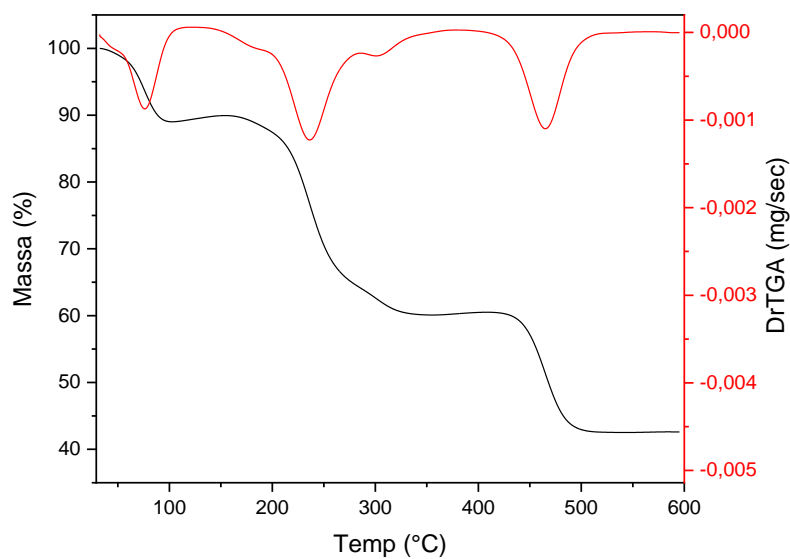


Figura 53. Análise Termogravimétrica [Zn(T4SPP)] : Atmosfera: ar sintético (50 mL.min⁻¹).

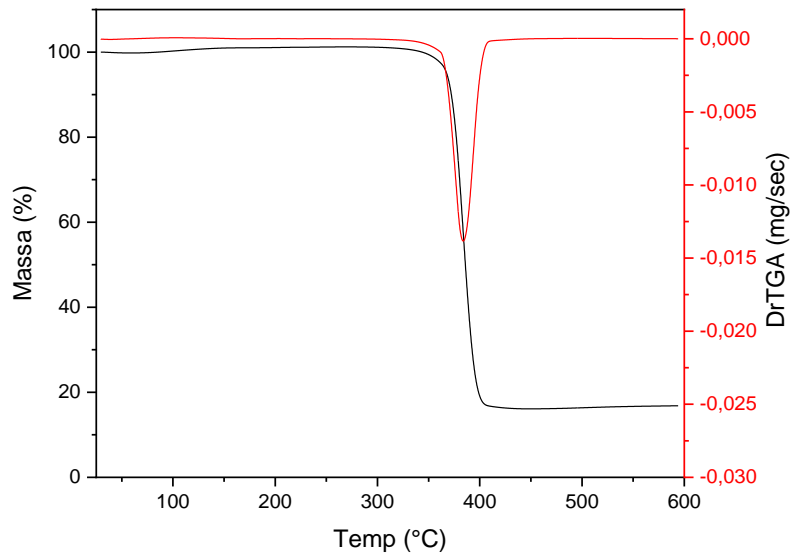


Figura 54. Análise Termogravimétrica H3[Mn(T4CPP)]: Atmosfera: ar sintético (50 mL.min⁻¹).

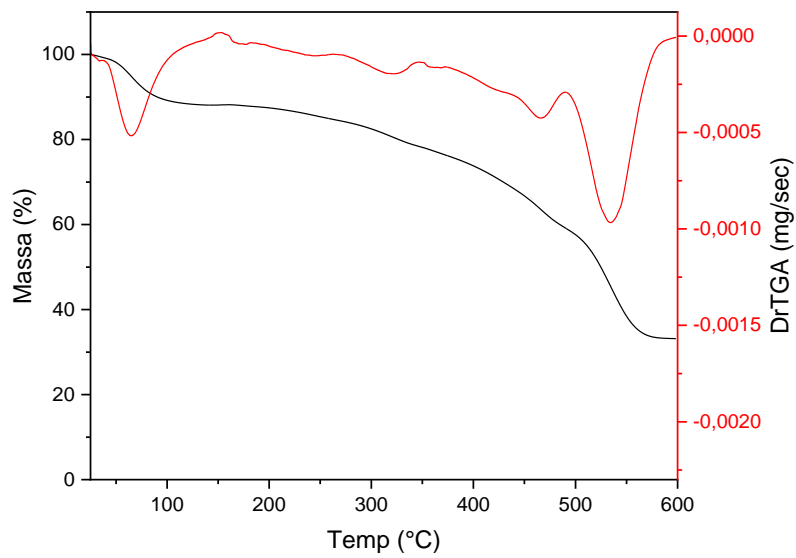


Figura 55. Análise Termogravimétrica H3[Mn(T4SPP)]: Atmosfera: ar sintético (50 mL.min⁻¹).

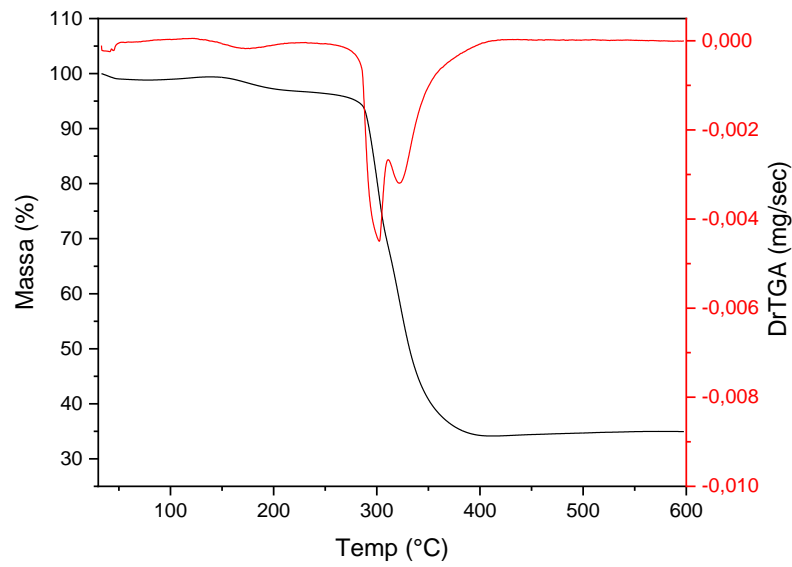


Figura 56. Análise Termogravimétrica [Cu(T4CPP)]: Atmosfera: arsinético (50 mL.min⁻¹).

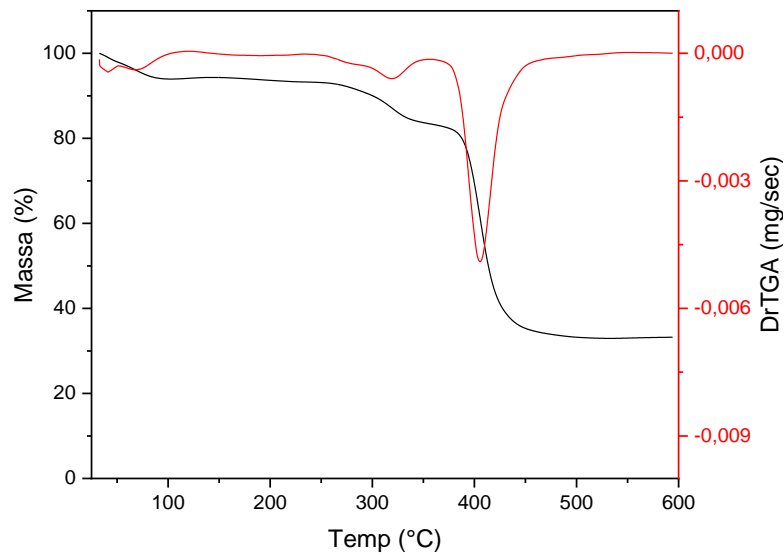


Figura 57. Análise Termogravimétrica [Cu(T4SPP)]: Atmosfera: arsinético (50 mL.min⁻¹).

7.3. Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) e Espectros de Massa-ESI dos carbonatos cíclicos obtidos

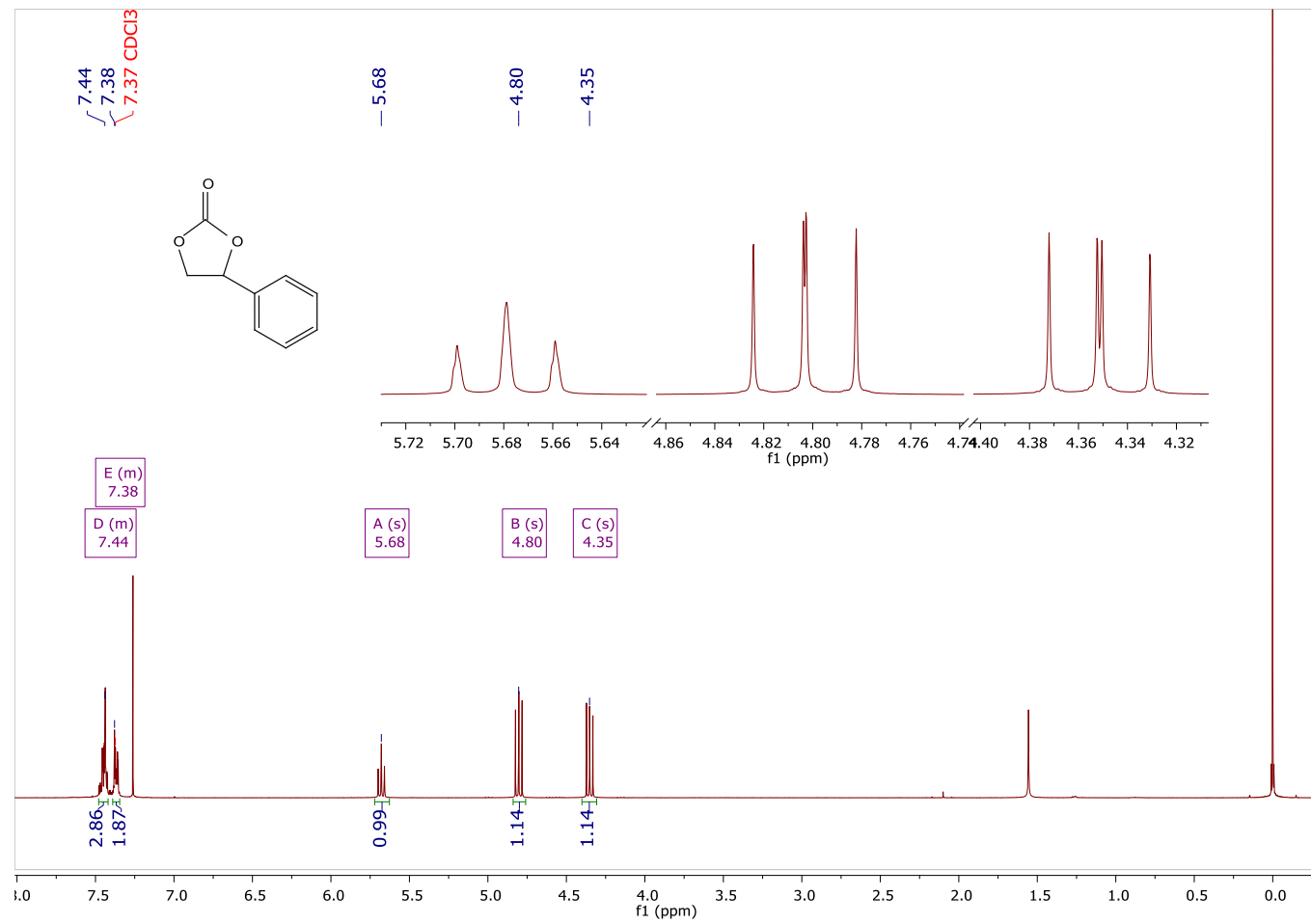


Figura 58. Espectro ¹H RMN: Carbonato de estireno (SO) aislado.

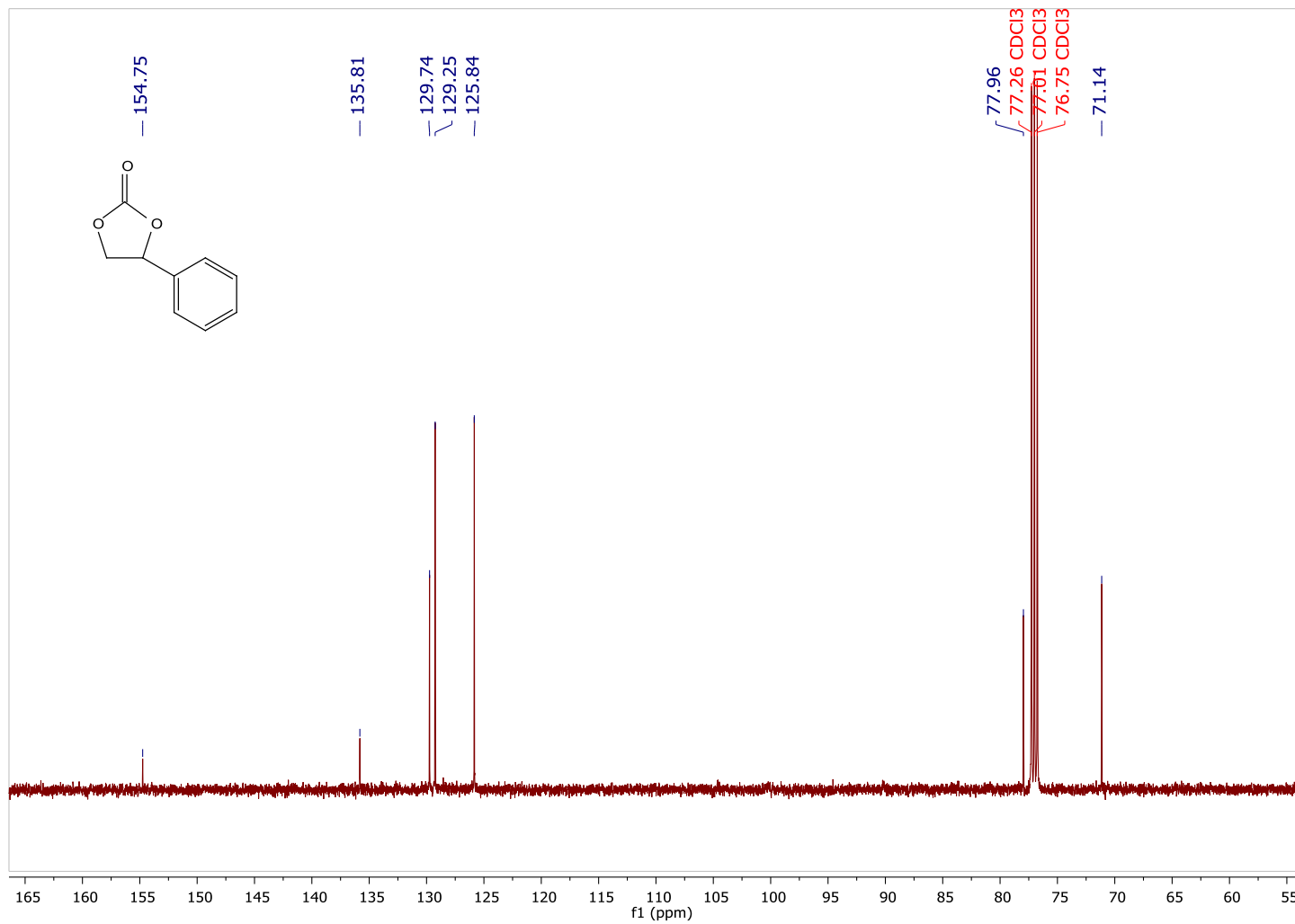
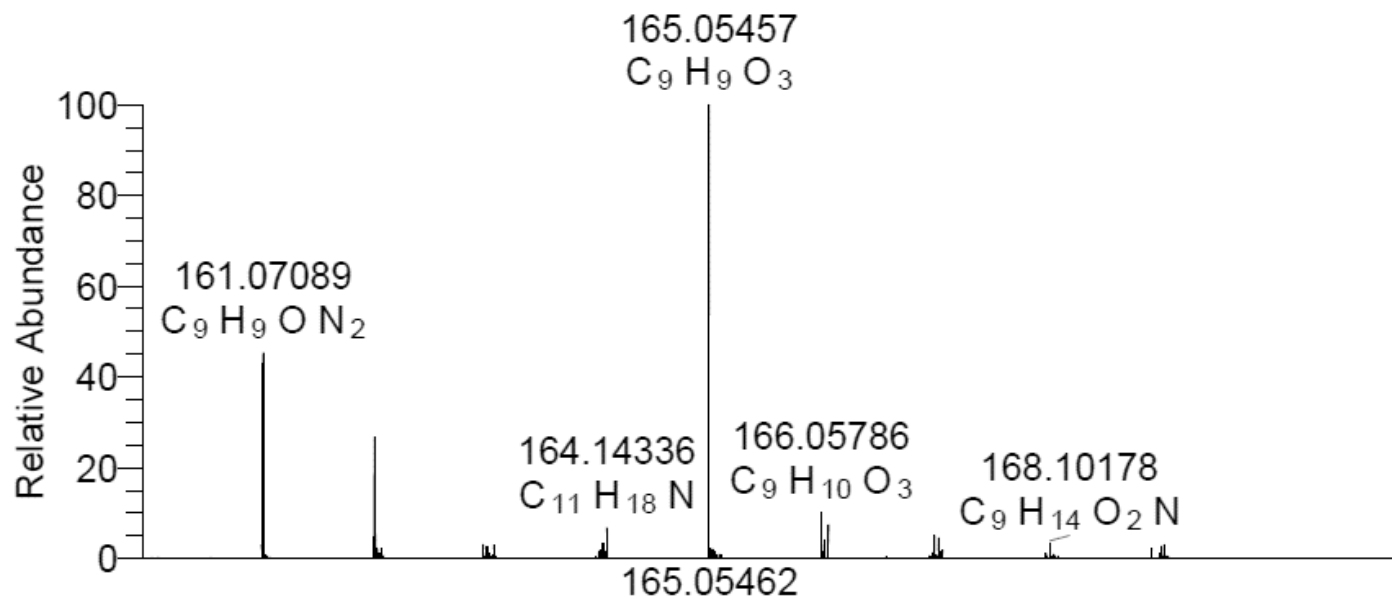


Figura 59. Espectro ¹³C RMN: Carbonato de estireno (SO) aislado.



NL:
 8.79E5
 Carbonato_Estireno_P
 OS#1 RT: 0.00 AV:
 1 T: FTMS + p ESI
 SIM ms
 [160.0000-170.0000]

NL:

Figura 60. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: Carbonato de estireno.

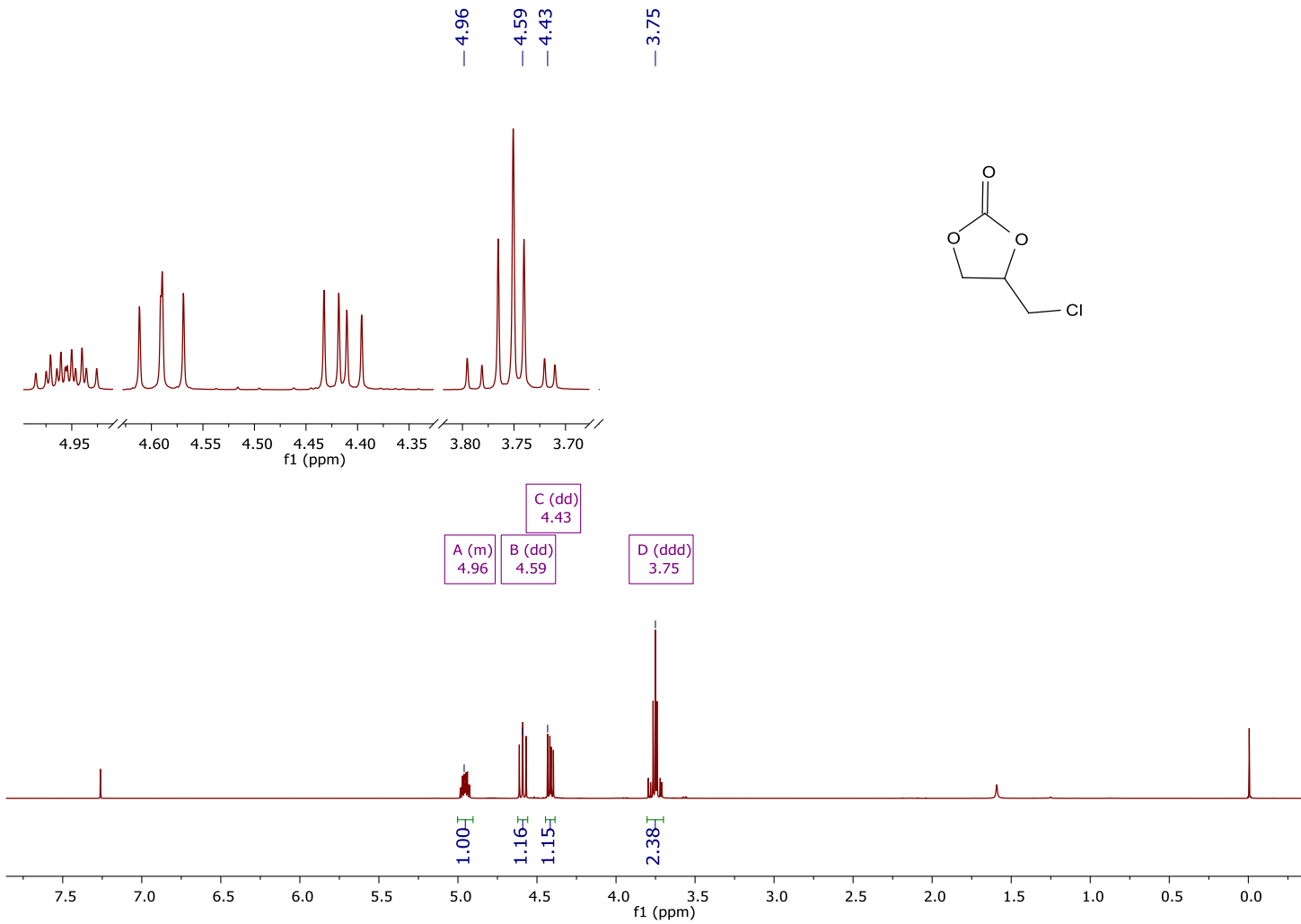


Figura 61. Espectro ¹H RMN: Clorometil-1,3-dioxolan-2-ona (ECH) aislado.

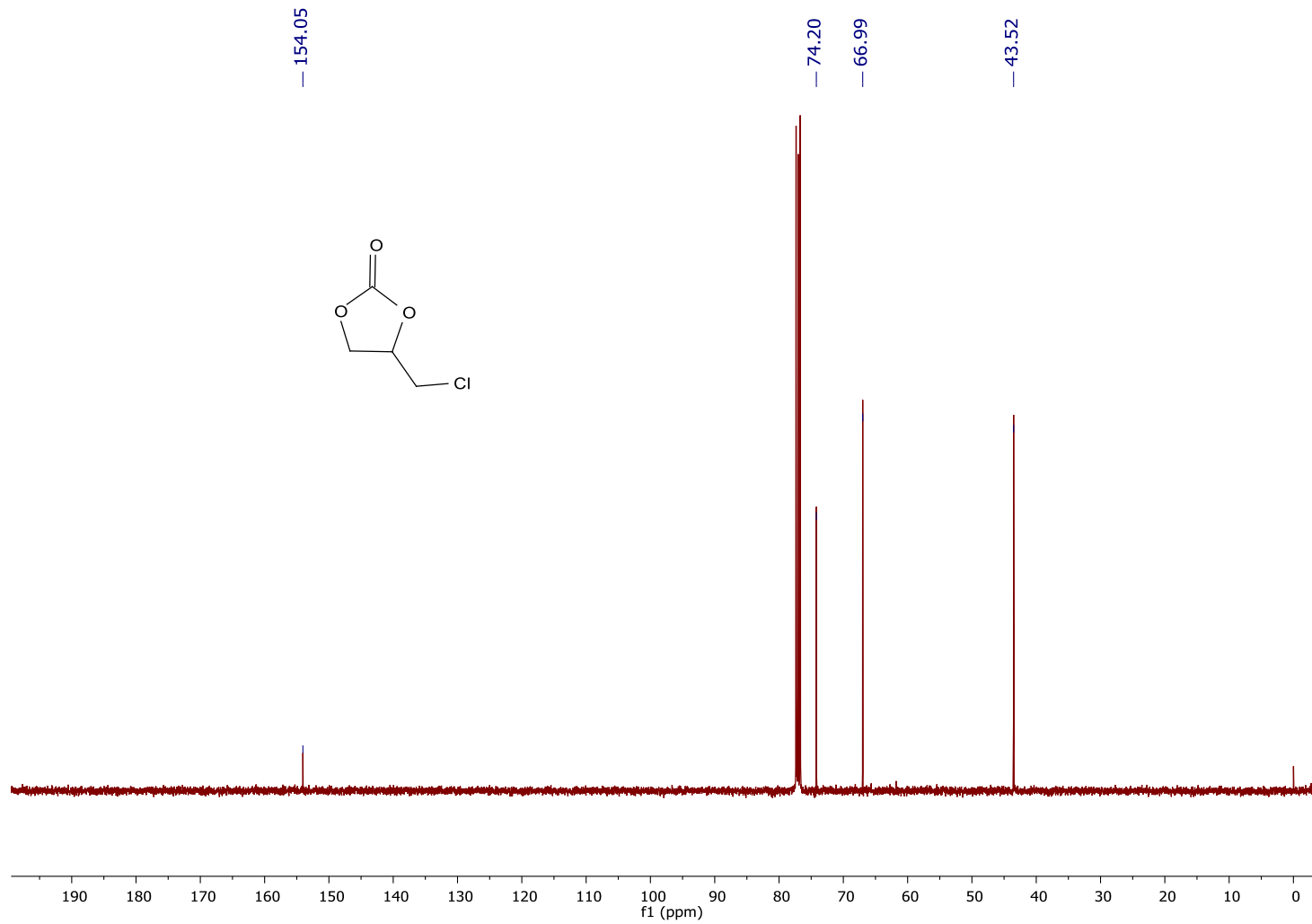


Figura 62. Espectro ¹³C RMN: Clorometil-1,3-dioxolan-2-ona (ECH) isolado.

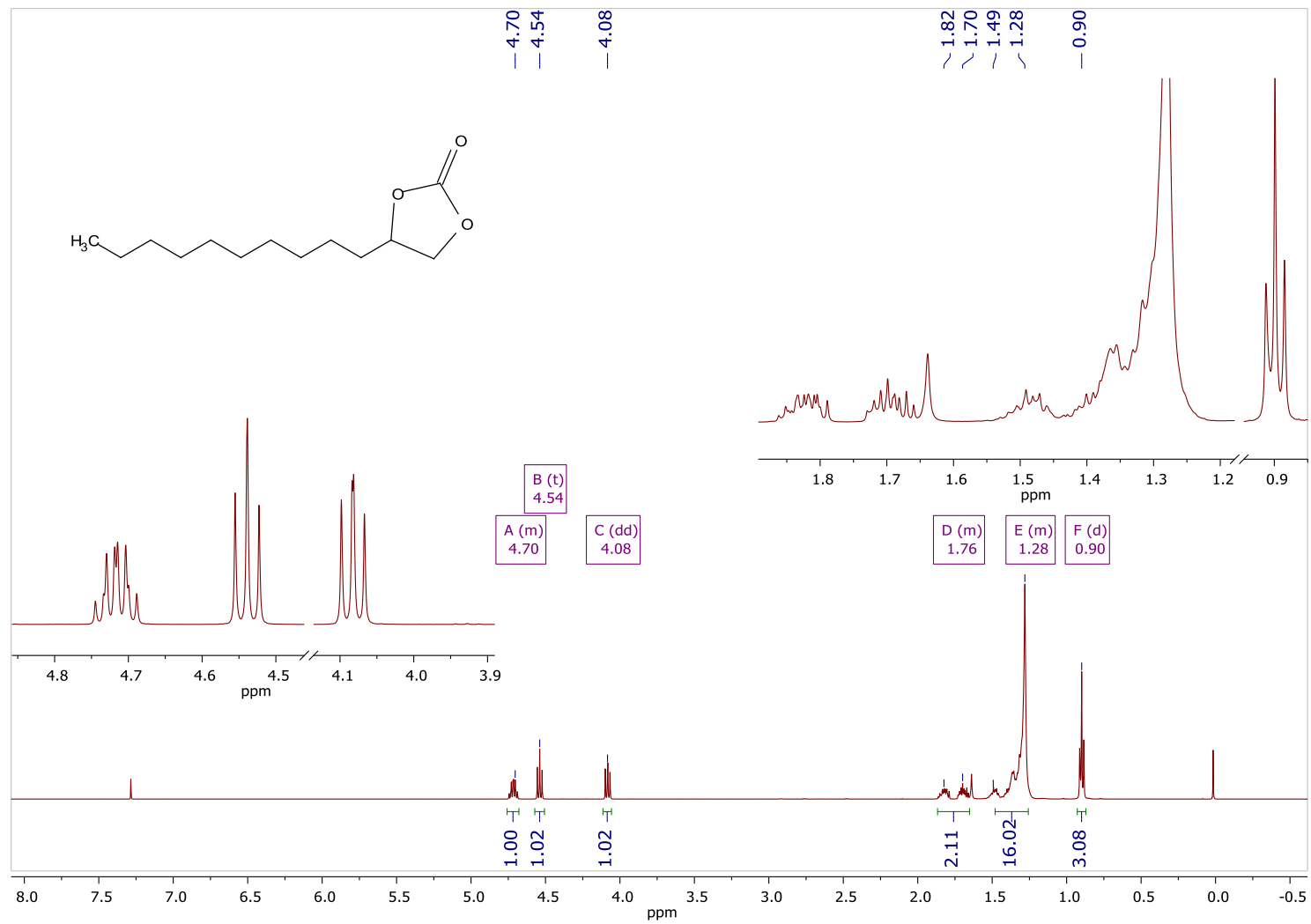


Figura 63. Espectro ¹H RMN: 4-Decil-1,3-dioxolan-2-ona (ED) aislado.

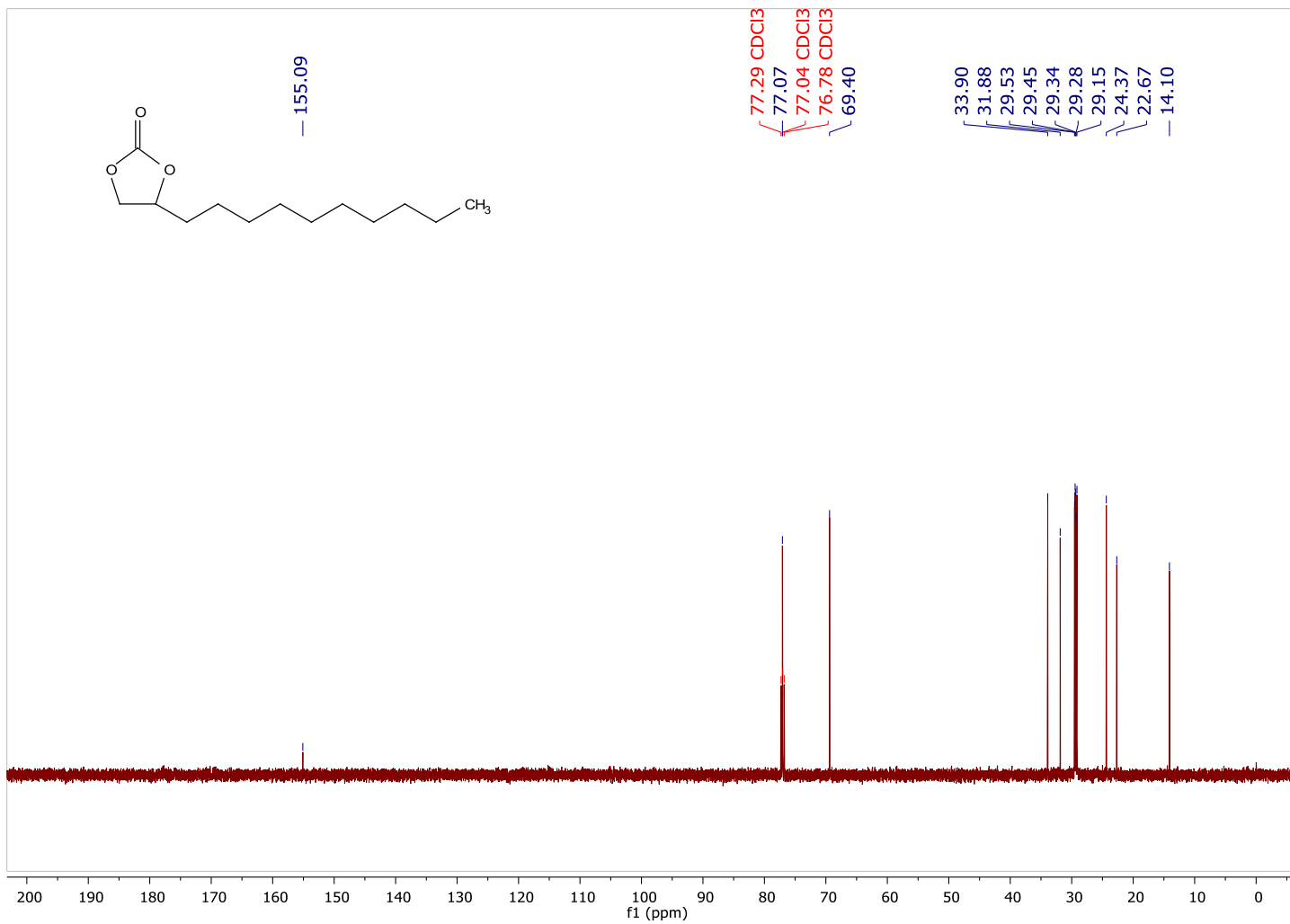
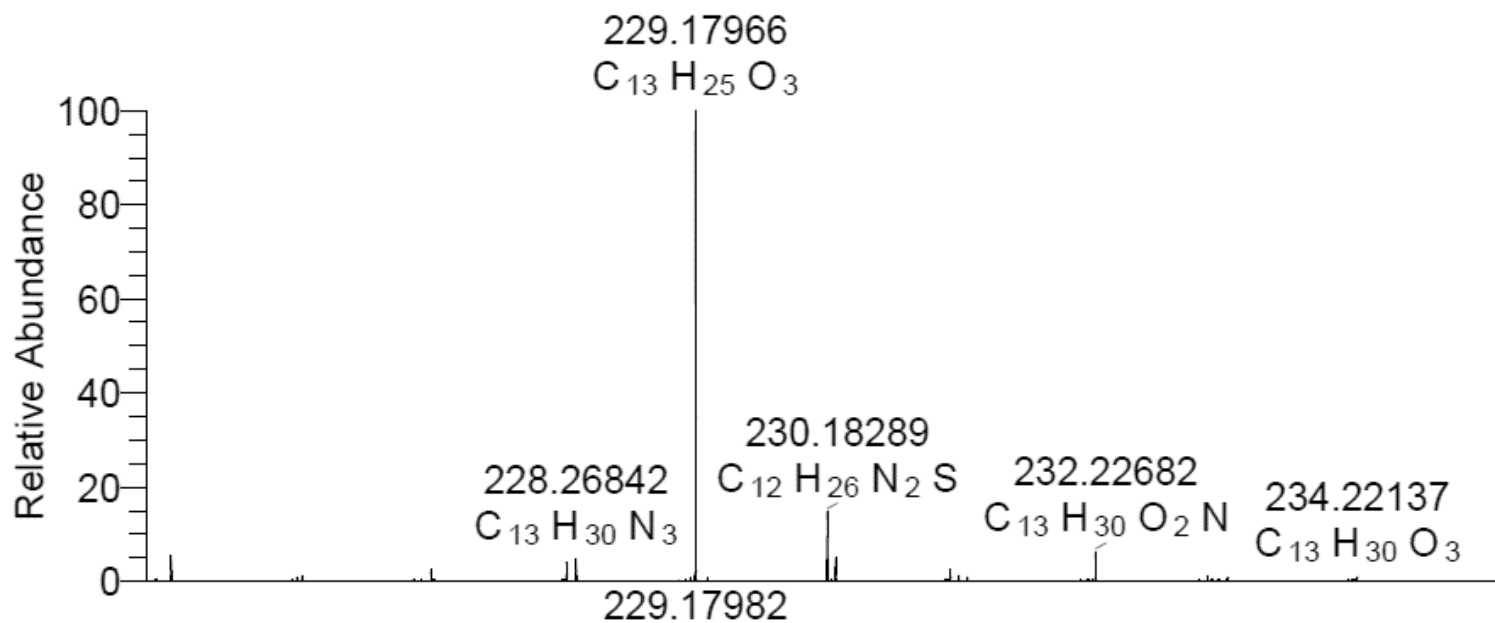


Figura 64. Espectro ^{13}C RMN: 4-Decil-1,3-dioxolan-2-ona (ED) aislado.



NL:
 4.17E5
 CarbED_POS#1
 RT: 0.00 AV: 1 T:
 FTMS + p ESI SIM
 ms
 [225.0000-
 235.0000]

NL:

Figura 65. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-Decil-1,3-dioxolan-2-ona (ED).

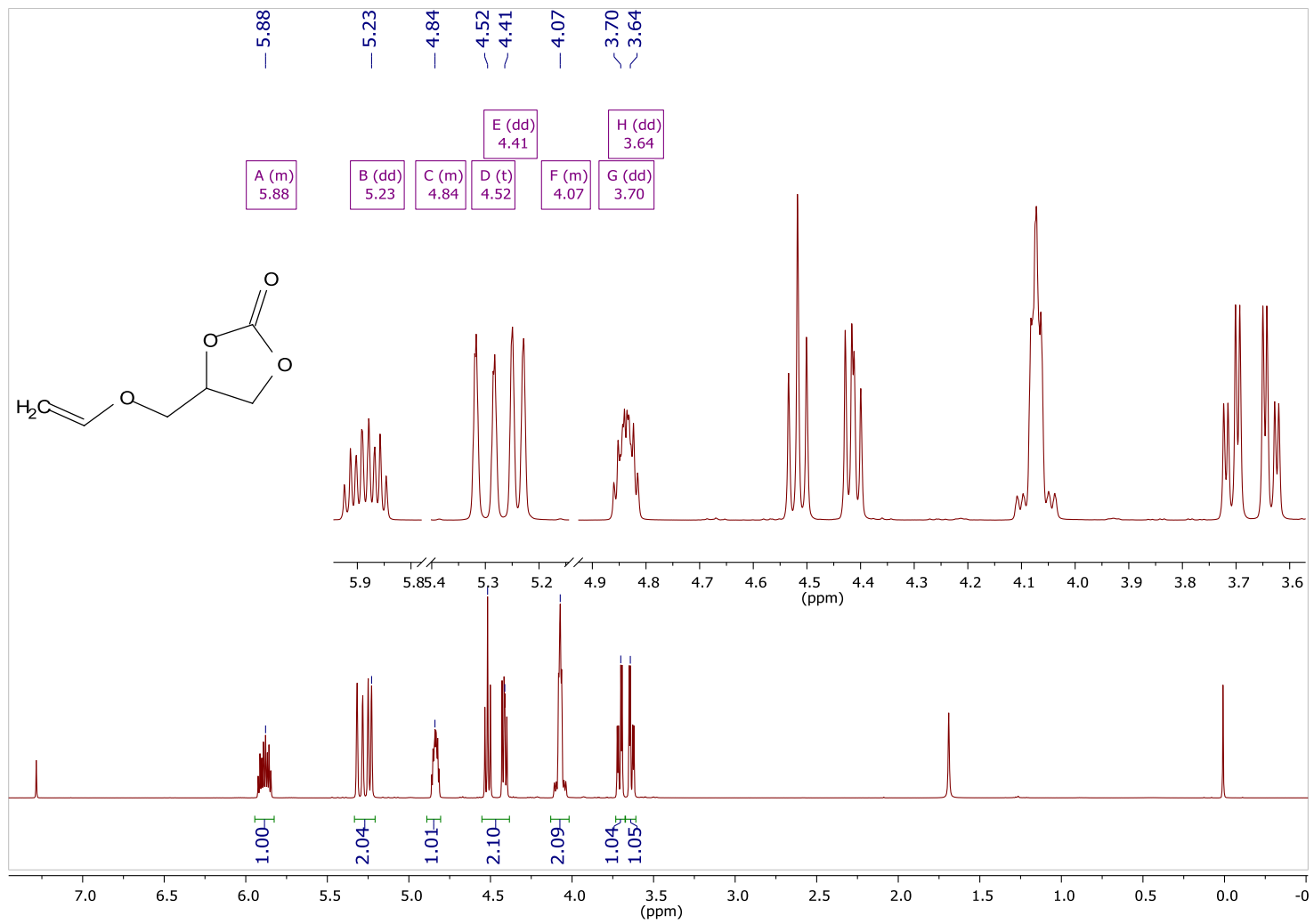


Figura 66. Espectro ^1H RMN: 4-[(Eteniloxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (AGE) isolado.

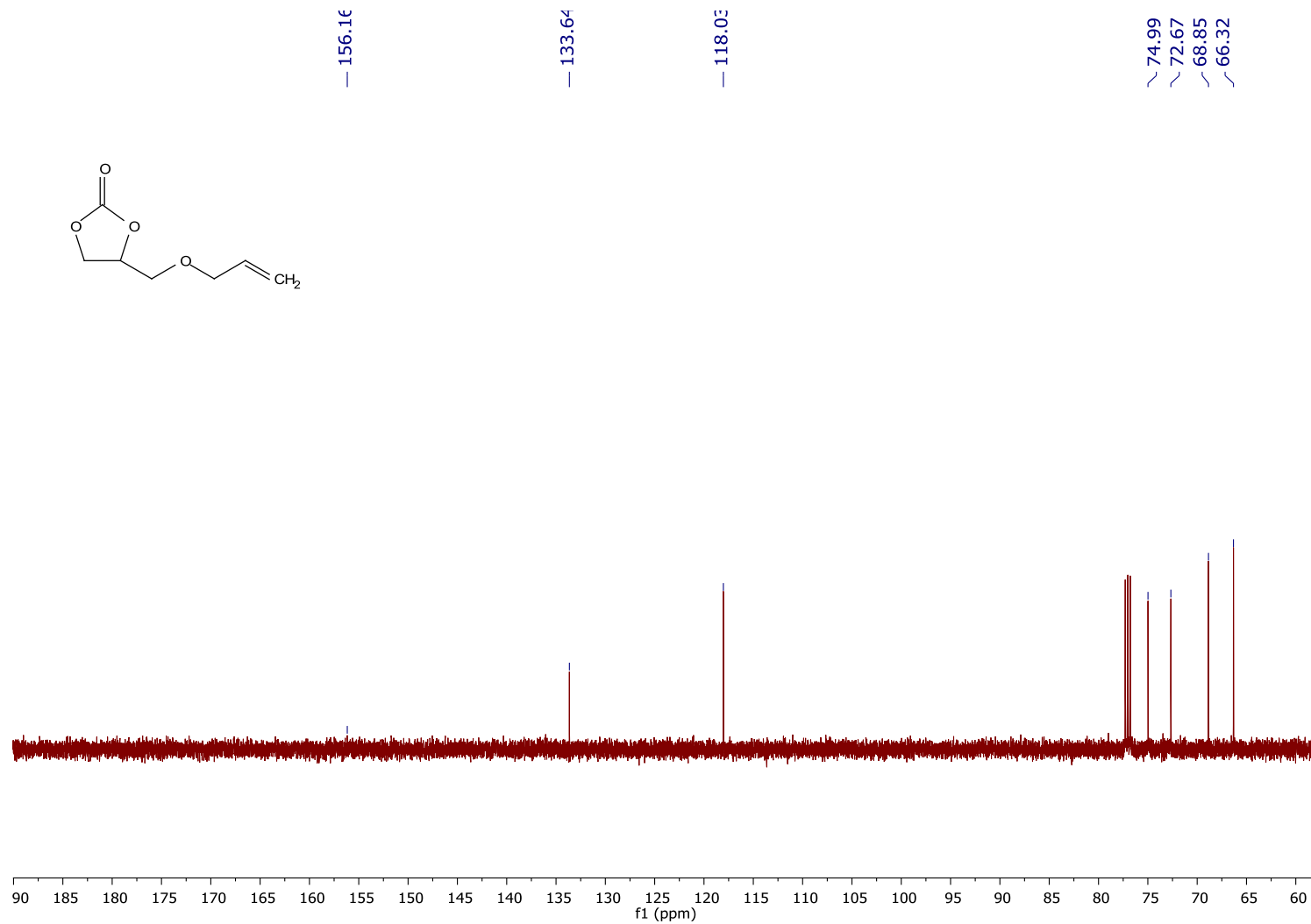
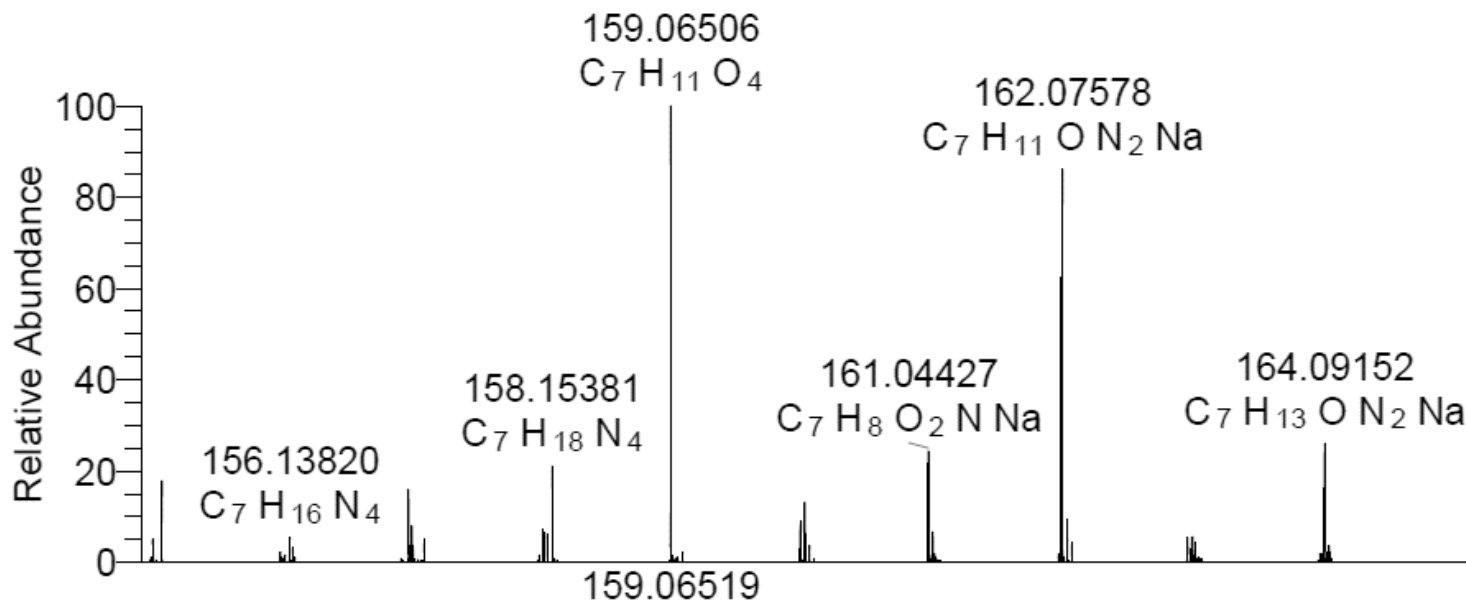


Figura 67. Espectro ¹³C RMN: 4-[(Eteniloxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (AGE) isolado.



NL:
 6.39E5
 AGE_POS#1 RT:
 0.00 AV: 1 T:
 FTMS + p ESI
 SIM ms
 [155.0000-
 165.0000]

NL:

Figura 68. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-[(Eteniloxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (AGE).

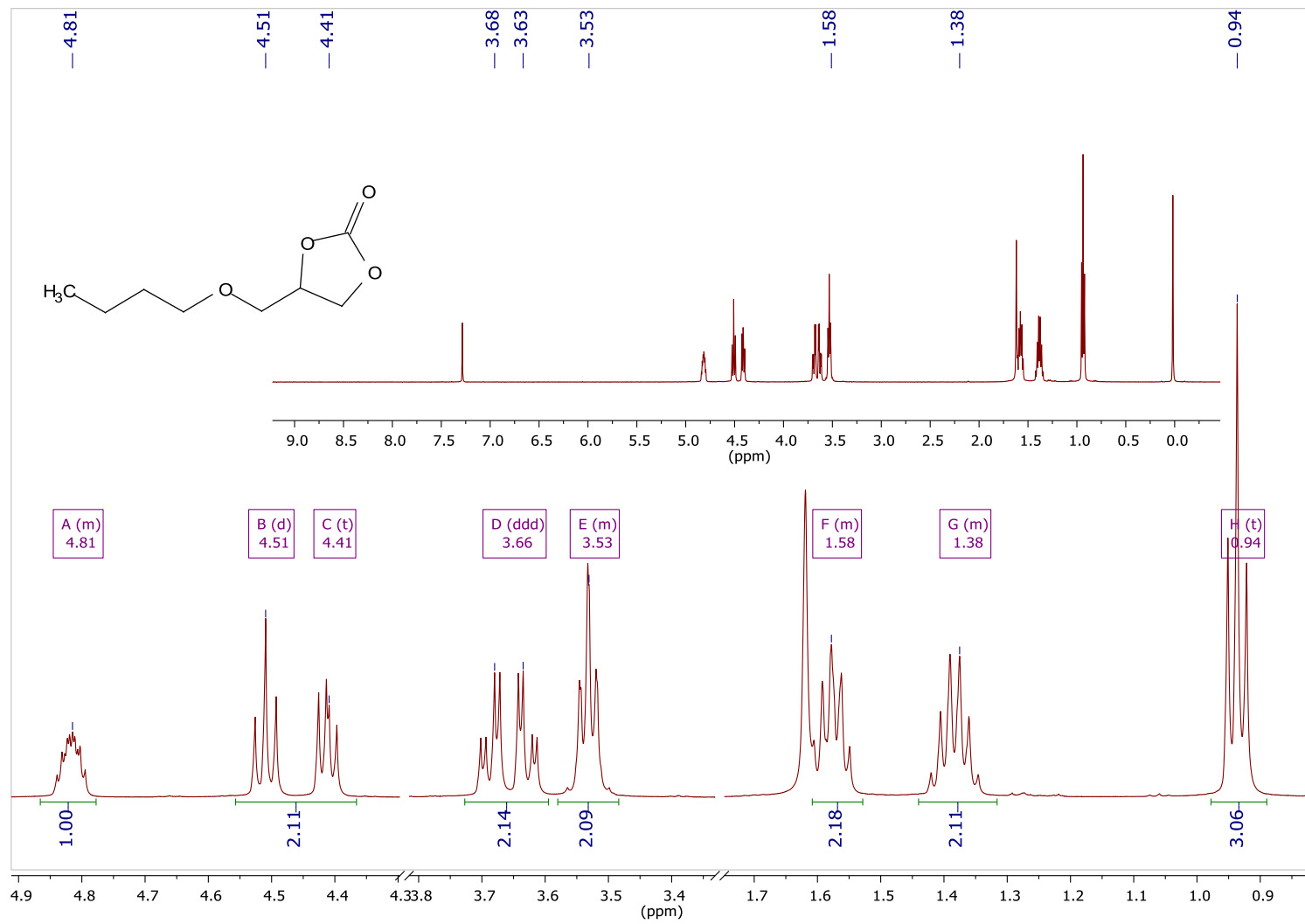


Figura 69. Espectro ¹H RMN: carbonato de 3-butoxi-1,2-propileno (BGE) aislado.

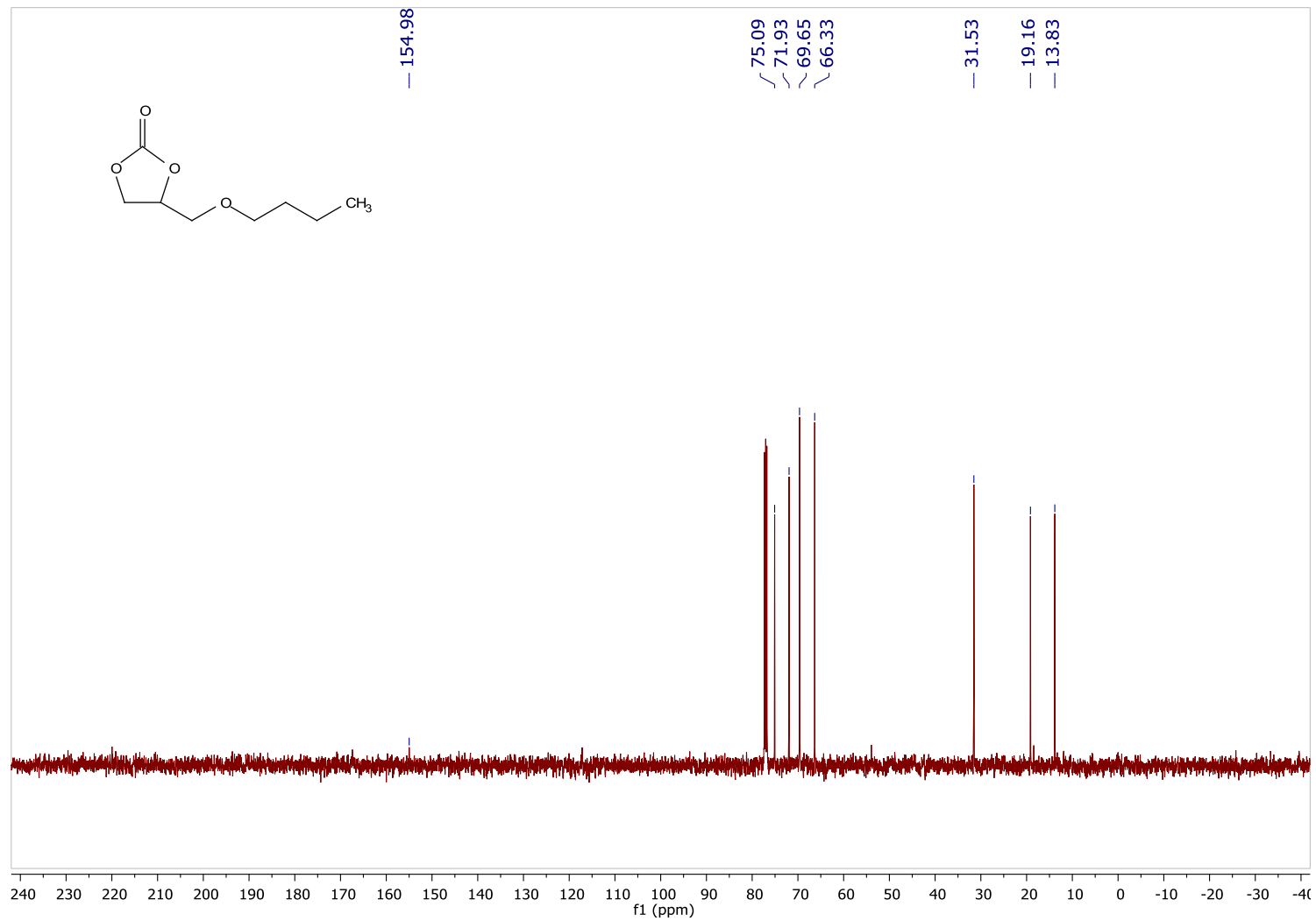


Figura 70. Espectro ¹³C RMN: carbonato de 3-butoxi-1,2-propileno (BGE) aislado.

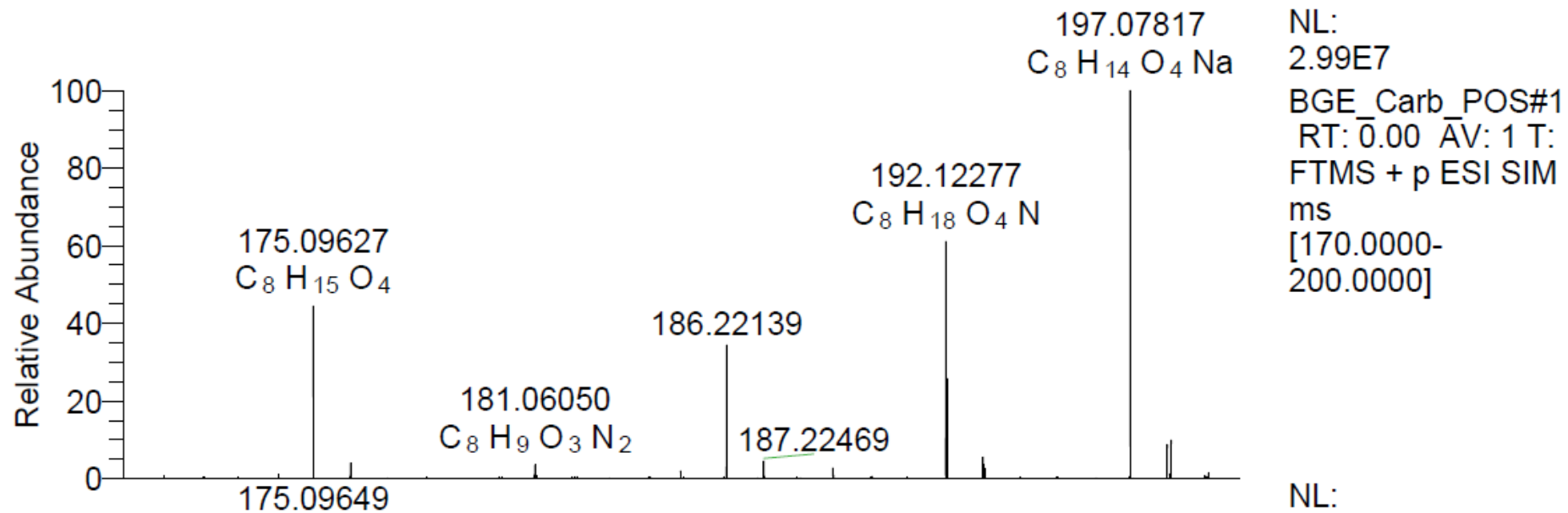


Figura 71. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 3-butoxi-1,2-propileno (BGE).

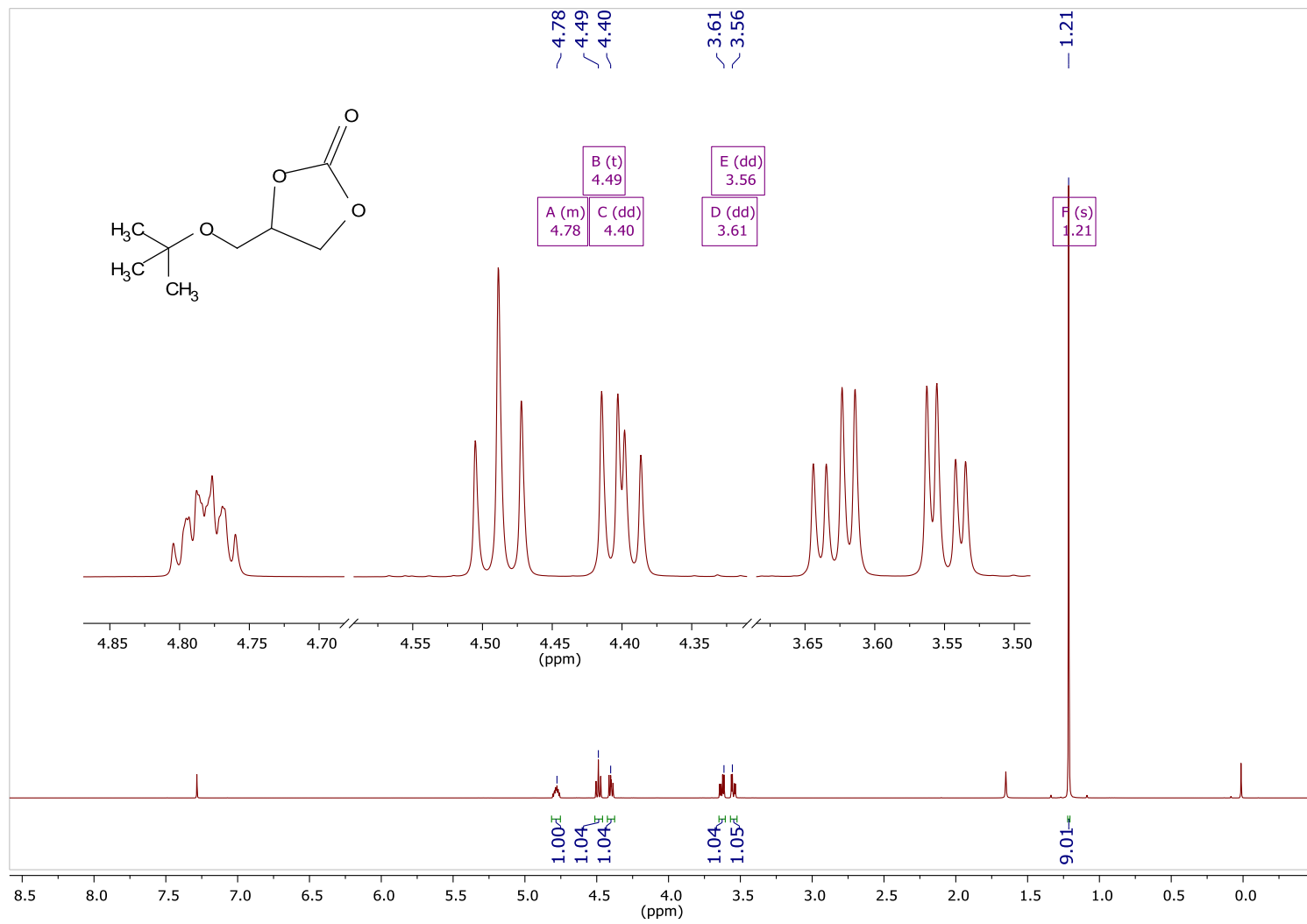


Figura 72. Espectro ¹H RMN: 4-[(terc-butoxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (TBGE) isolado.

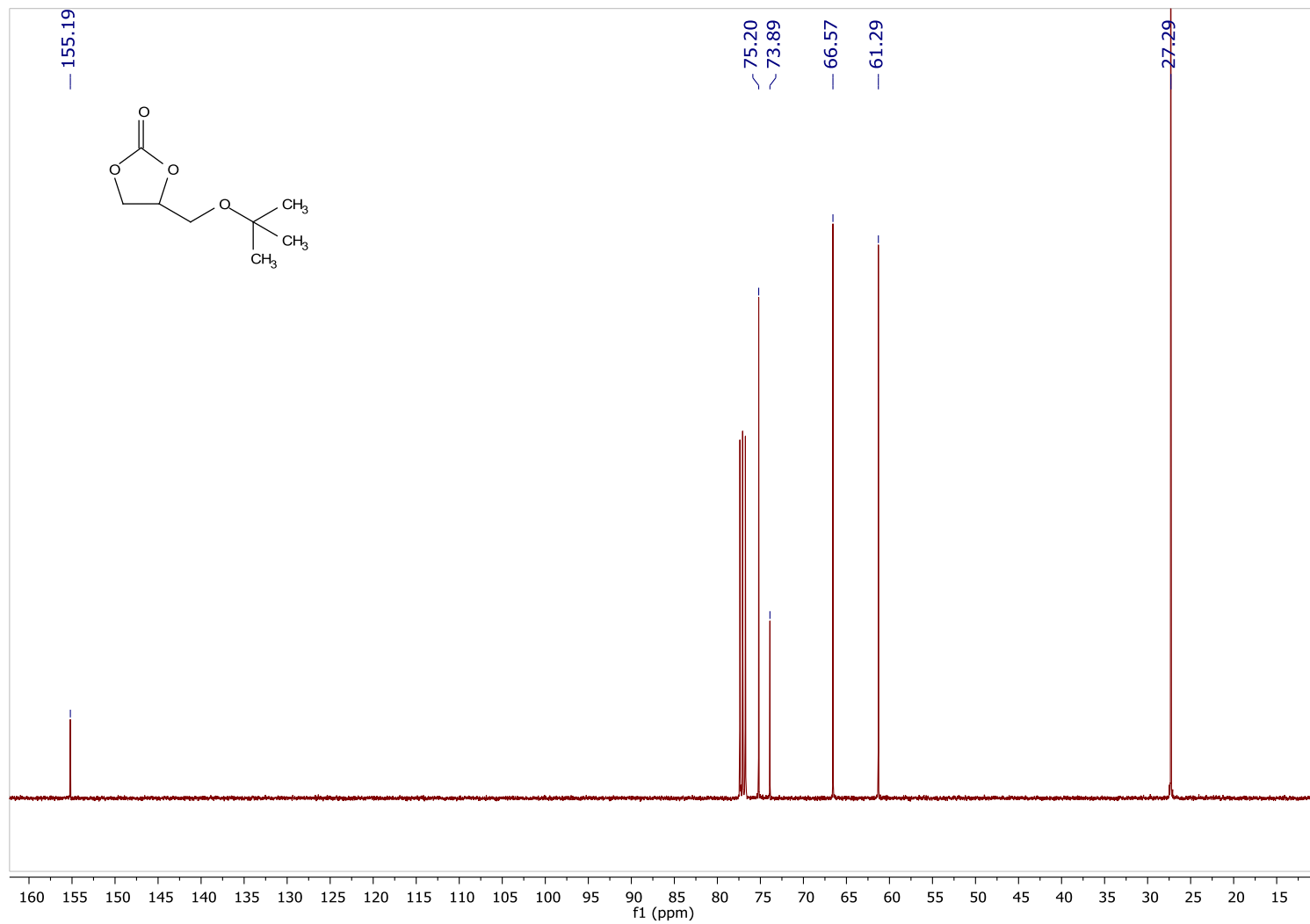


Figura 73. Espectro ¹³C RMN: 4-[(terc-butoxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (TBGE) isolado.

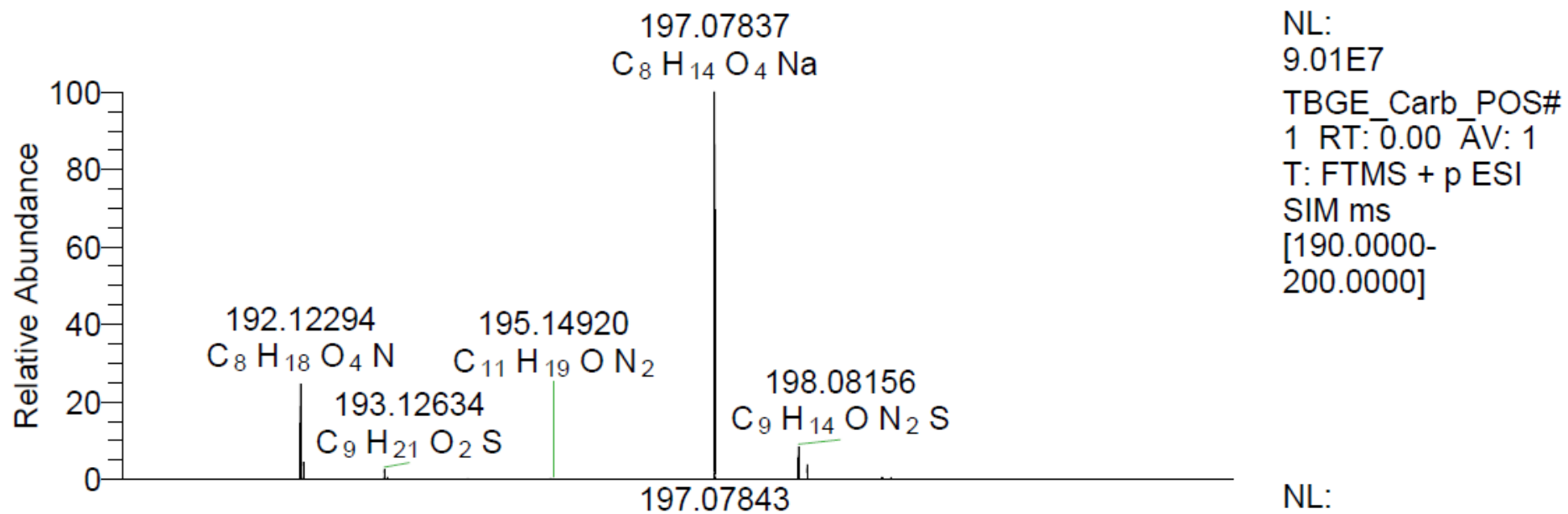


Figura 74. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-[(terc-butoxi)metil]-1,3-dioxolan-2-ona (TBGE).

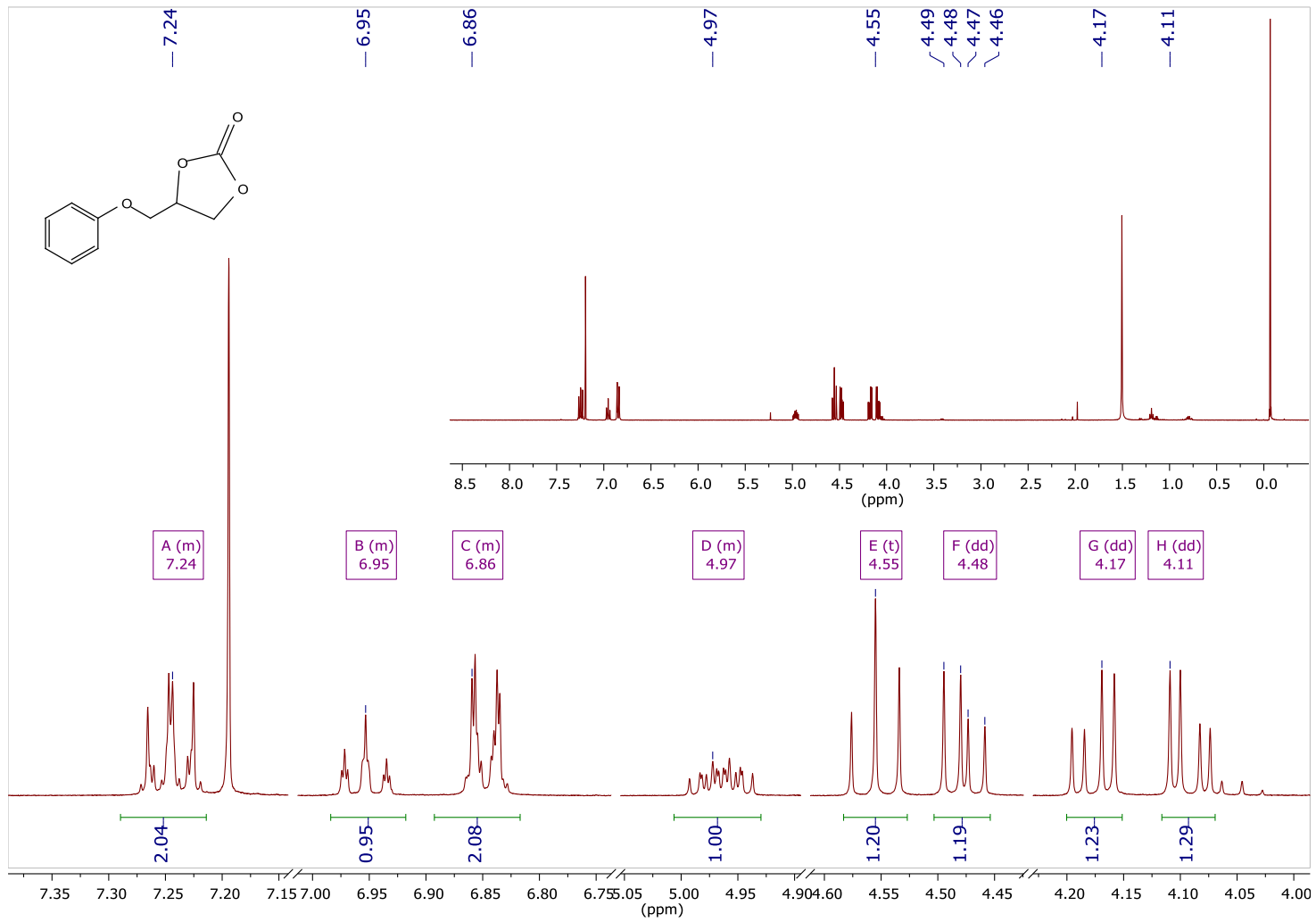


Figura 75. Espectro ¹H RMN: 4-(Fenoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (EPP) aislado.

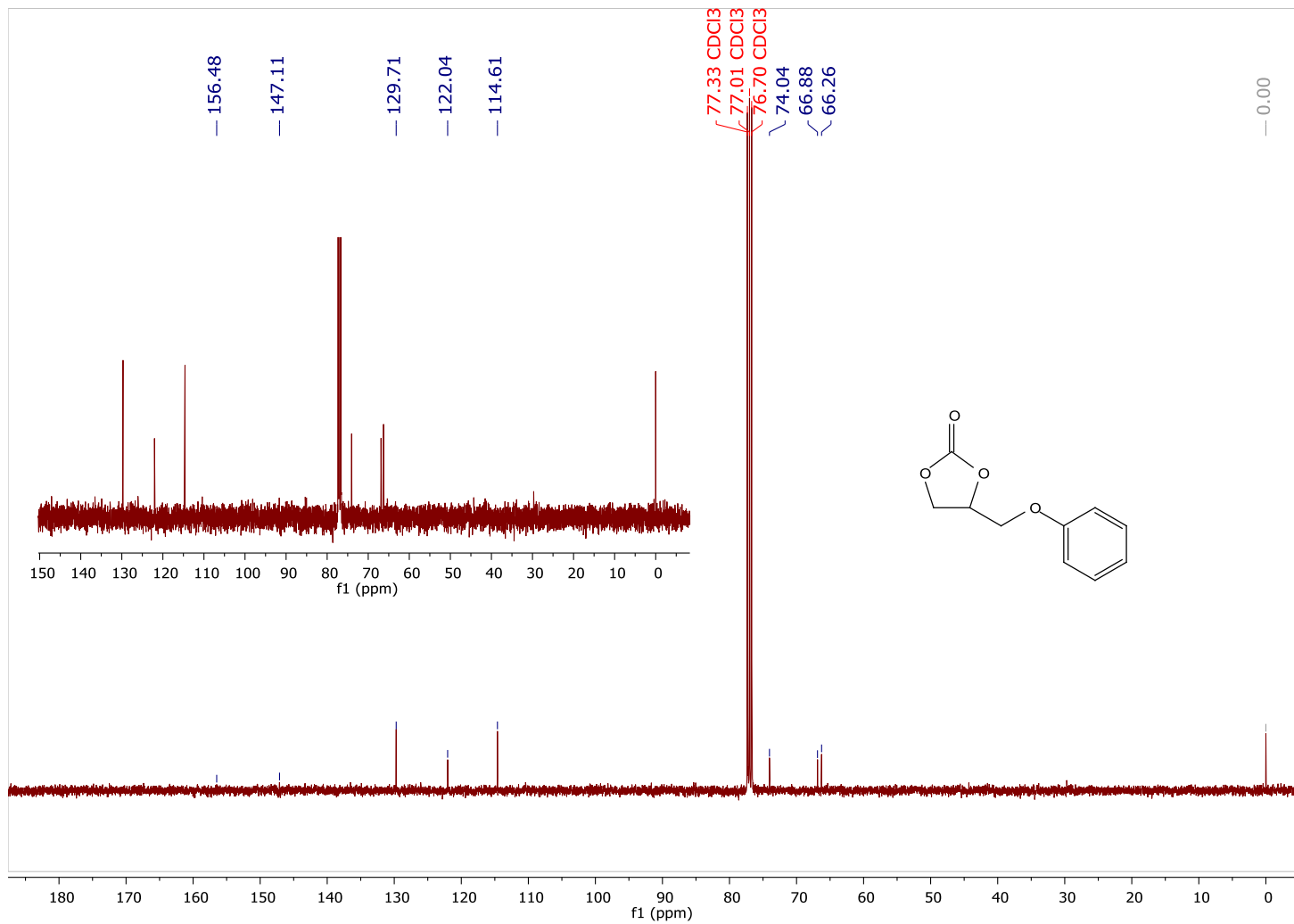
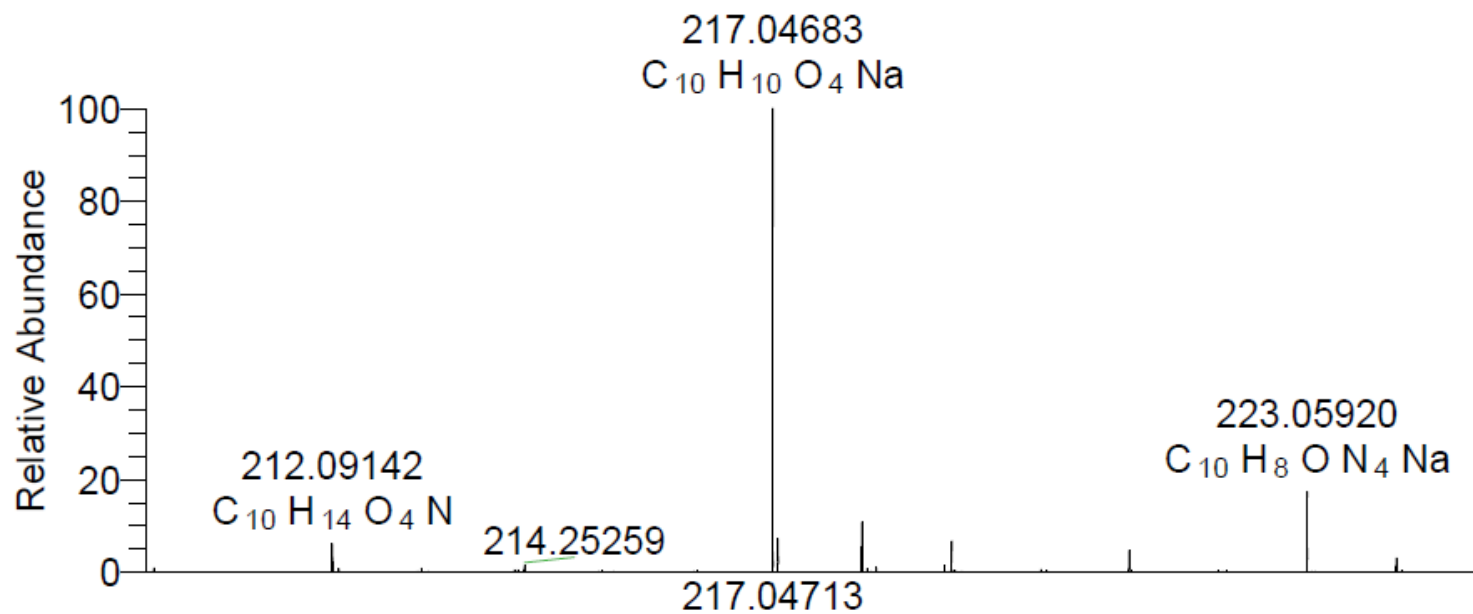


Figura 76. Espectro ¹³C RMN: 4-(Fenoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (EPP) isolado.



NL:
 5.26E6
 Carb_EPP_POS#1
 RT: 0.00 AV: 1 T:
 FTMS + p ESI SIM
 ms
 [210.0000-
 225.0000]

NL:

Figura 77. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-(Fenoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (EPP).

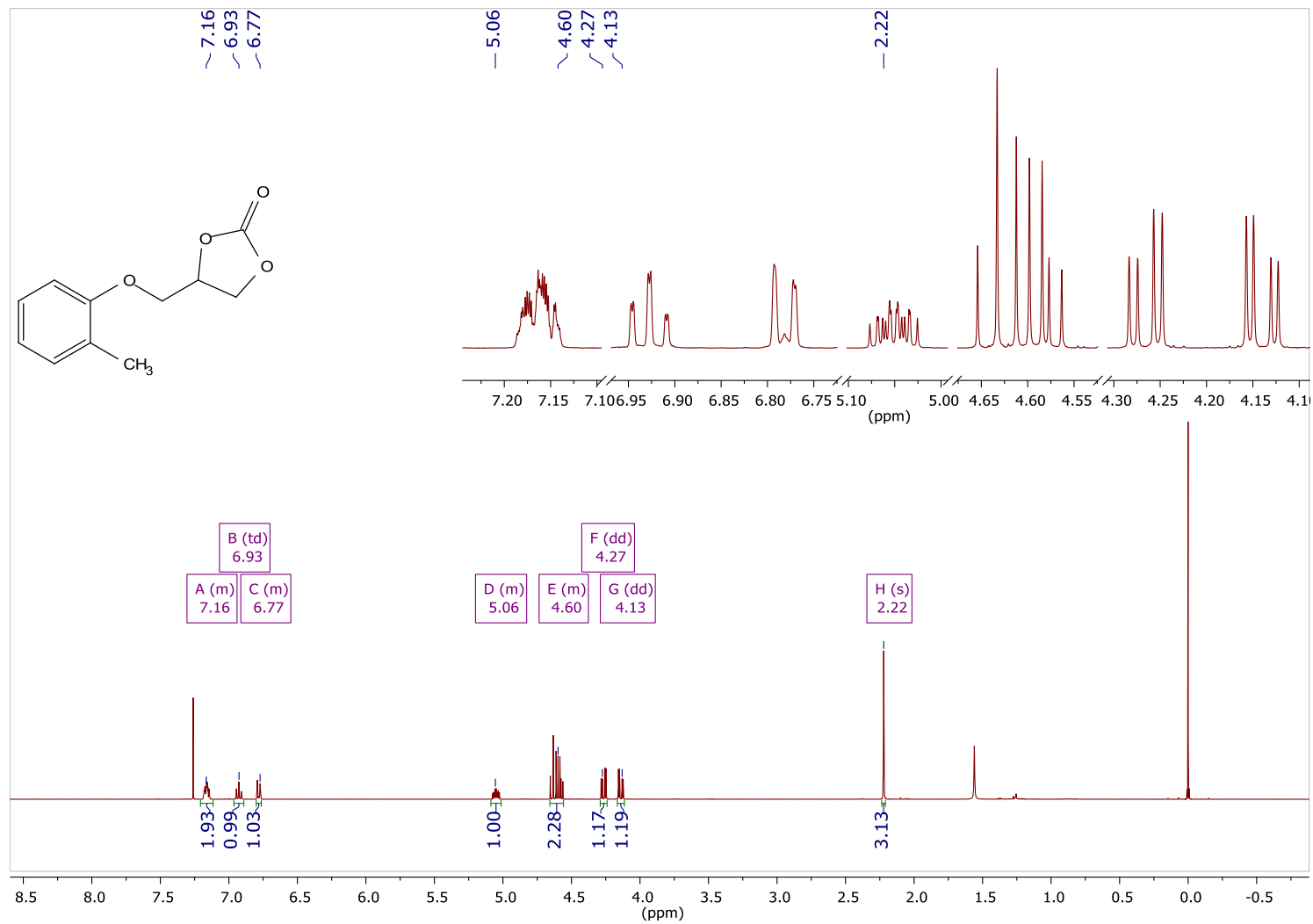


Figura 78. Espectro ^1H RMN: 1,3-Dioxolan-2-ona, 4-[(2-metilfenoxi)metil] (GME) isolado.

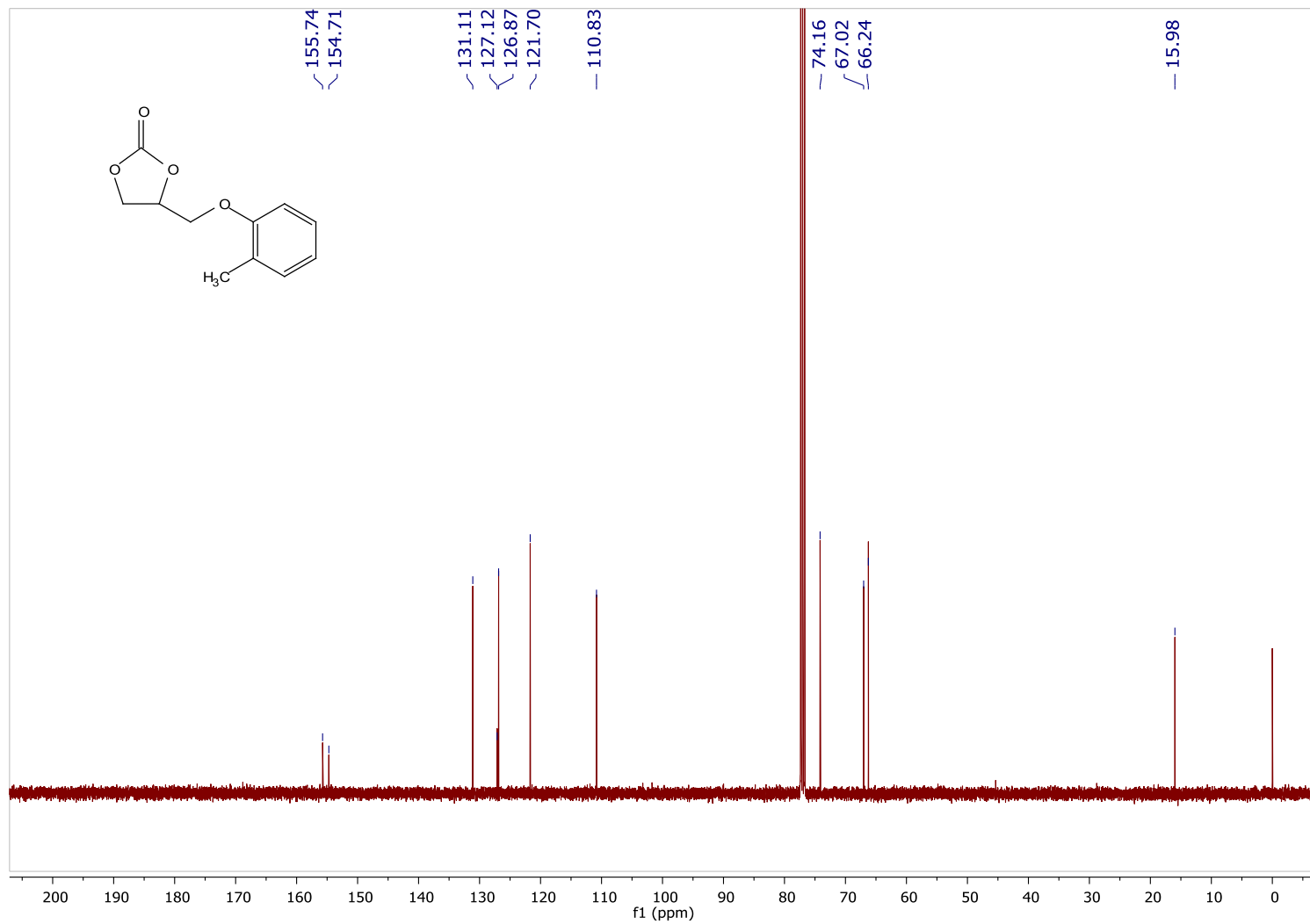


Figura 79. Espectro ¹³C RMN: 1,3-Dioxolan-2-ona, 4-[(2-metilfenoxi)metil] (GME) isolado.

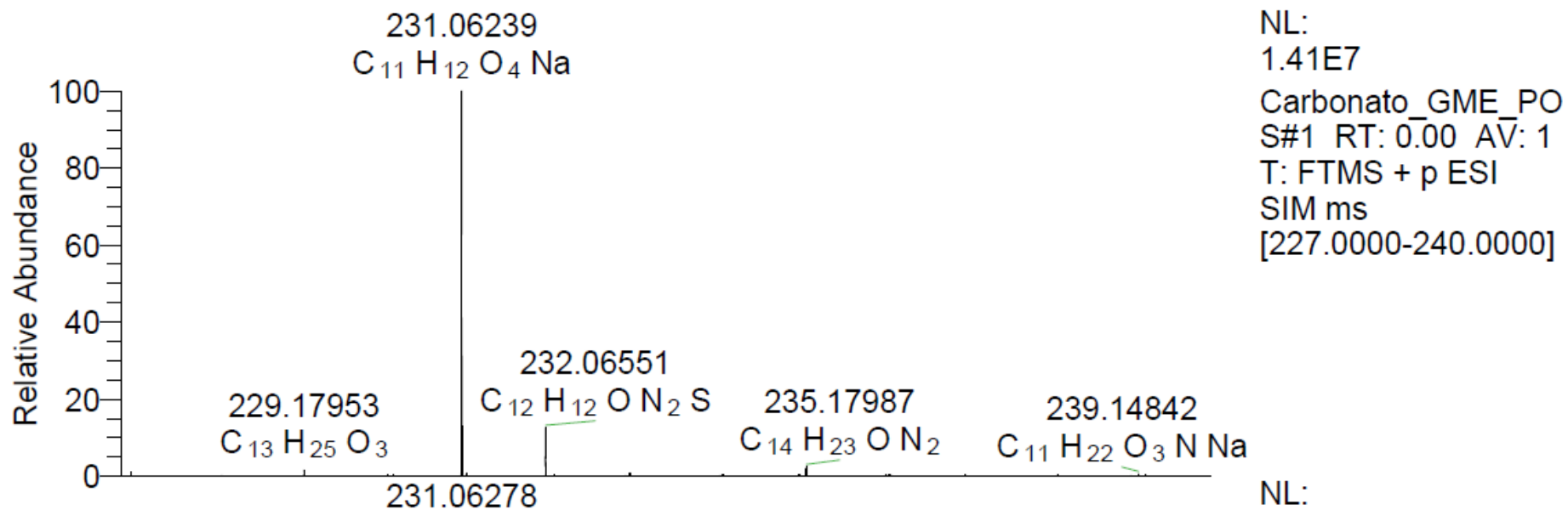


Figura 80. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 1,3-Dioxolan-2-ona, 4-[(2-metilfenoxi)metil] (GME).

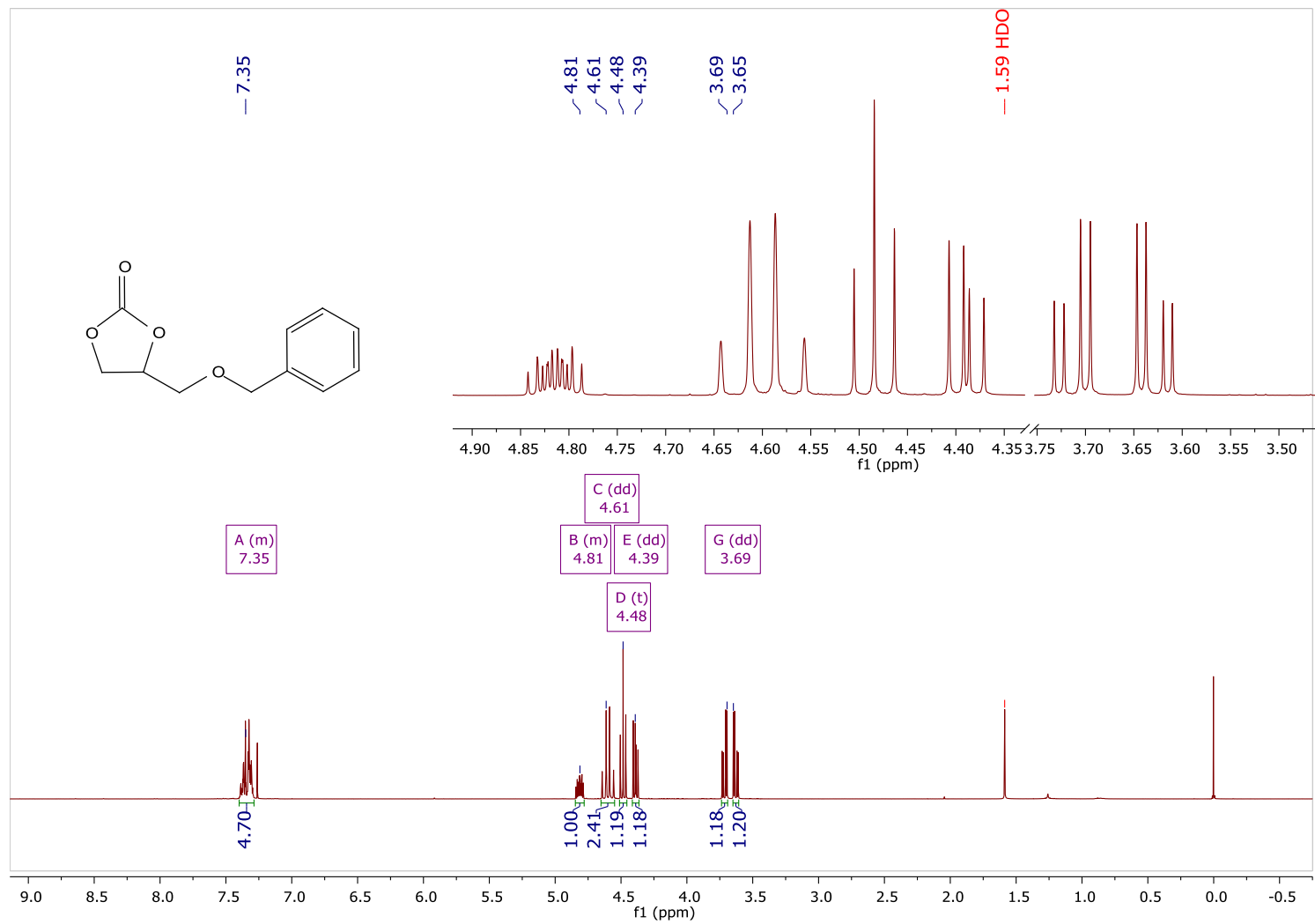


Figura 81. Espectro ^1H RMN: 4-(Benziloximetil)-1,3-dioxolano-2-ona (BZGE) isolado.

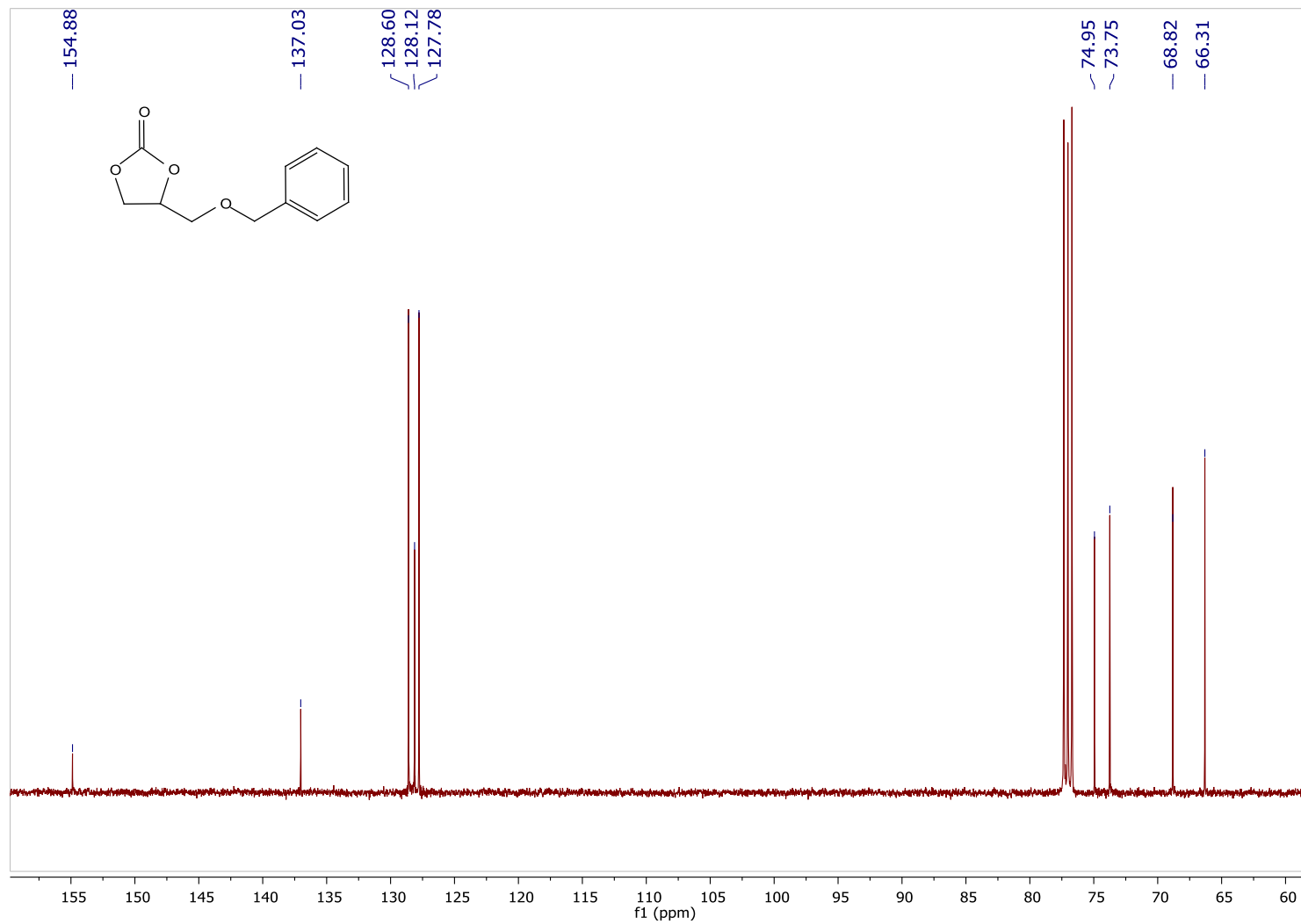


Figura 82. Espectro ¹³C RMN: 4-(Benziloximetil)-1,3-dioxolano-2-ona (BZGE) isolado.

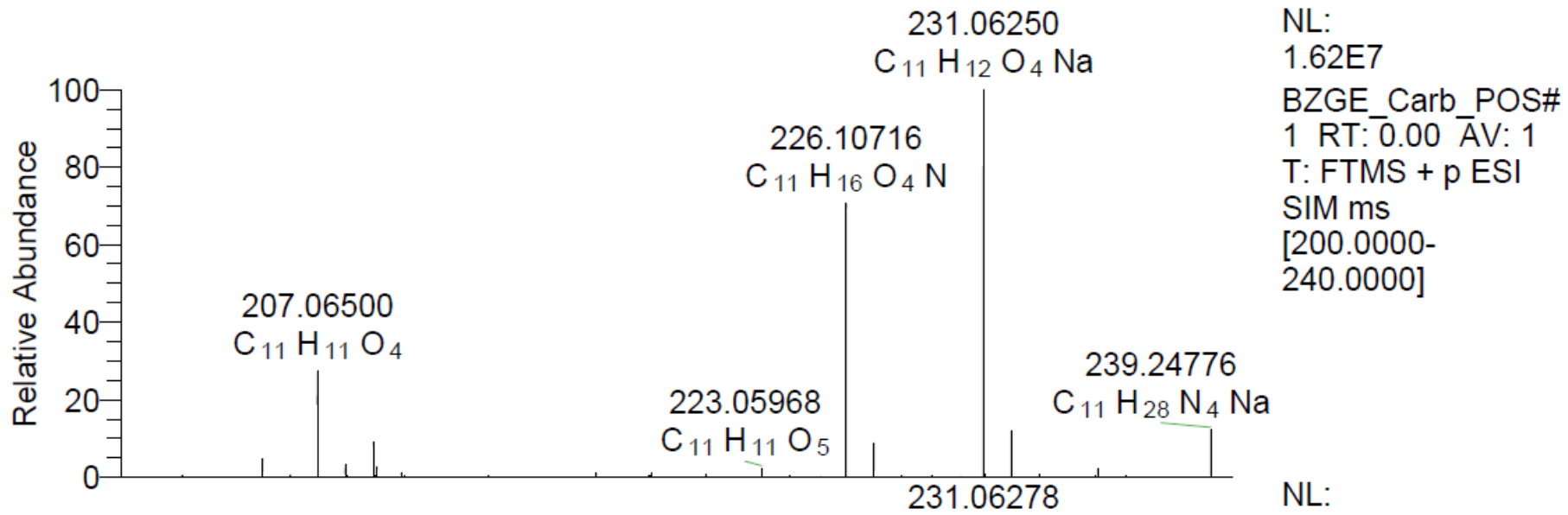
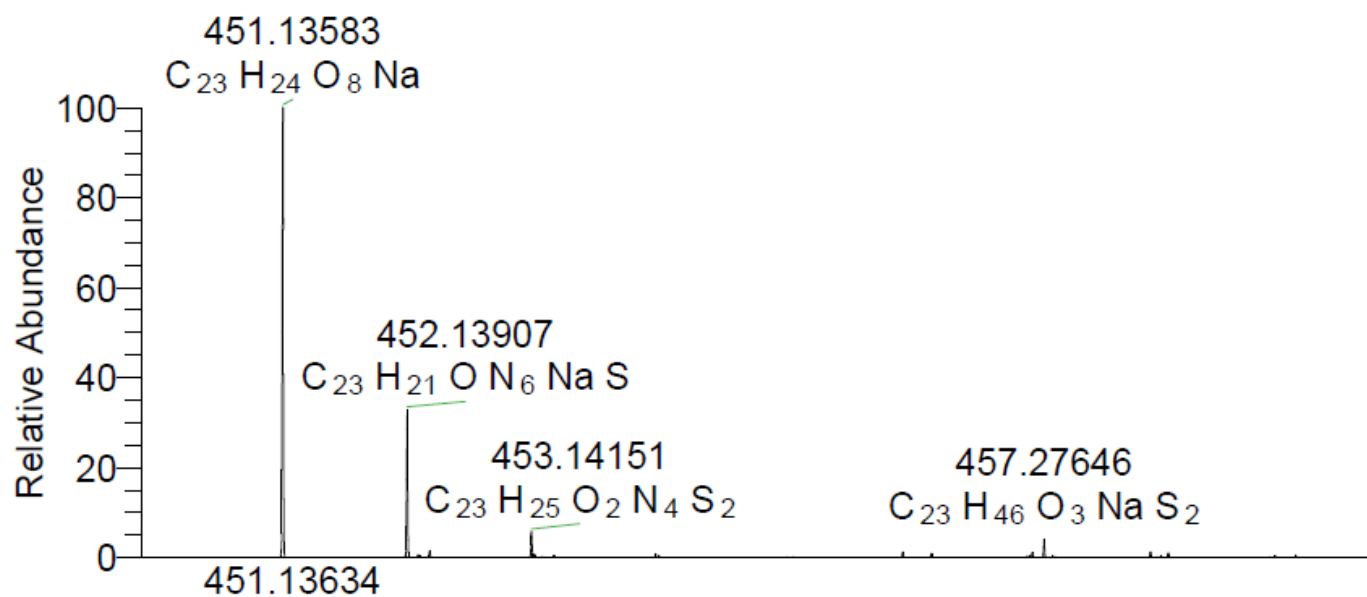


Figura 83. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: 4-(Benziloximetil)-1,3-dioxolano-2-ona (BZGE).



NL:
 5.02E6
 Carbonato_Bisfenol_A
 _POS#1 RT: 0.00
 AV: 1 T: FTMS + p
 ESI SIM ms
 [450.0000-460.0000]

NL:

Figura 84. Espectroscopia de massa de alta resolução – ESI: Carbonato de Bisfenol A

8. Súmula curricular

Identificação

Nome: Álvaro Farias Arruda da Mata

Nascimento: 19/11/1991 - Jaupaci/GO – Brasil

Endereço para acessar este CV: <https://lattes.cnpq.br/1028885076995749>

Nome em citações bibliográficas: MATA, A. F. A.; Da Mata, A. F. A.; Da Mata, Álvaro F. A.; ARRUDA DA MATA, ÁLVARO FARIAS; DA MATA, ALVARO FARIAS ARRUDA; DA MATA, ÁLVARO FARIAS ARRUDA

Formação acadêmica/titulação

2020 Doutorado em Química.

Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil com período sanduíche em Universidade Federal de Minas Gerais (Orientador: Dayse Carvalho da Silva Martins)

Título: Fixação química de CO₂ em epóxidos para a produção de carbonatos cíclicos utilizando-se catalisadores metaloporfirínicos

Orientador: Rafael Pavão das Chagas

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

Palavras-chave: Catálise, Dióxido de Carbono.

2018 - 2020 Mestrado em Química.

Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

Título: síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ e epóxidos catalisada por complexos metálicos com ligantes benzotiazóis, Ano de obtenção: 2020

Orientador: Rafael Pavão das Chagas

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

2017 - 2017 Especialização em Docência do ensino superior.

Faculdade Brasileira de Educação e Cultura, FABEC, Brasil

Título: Os desafios da docência na atualidade

2010 - 2014 Graduação em Licenciatura em Química.

Produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Cabral, Bruno Noschang; Milani, Jorge Luiz Sônego; Da Mata, Álvaro Farias Arruda; Andrade, Gustavo Fernandes Souza; Da Silva, Hudson Batista; Das Chagas, Rafael Pavão. facile synthesis of In(III)-salen complexes from indium metal and their use as catalysts for the chemical fixation of carbon dioxide in mild conditions. inorganic chemistry communications. fator de impacto (2022 jcr): 3,8000, v.156, p.111315, 2023.
2. Milani, Jorge Luiz Sônego; Bezerra, Werberon De Almeida; Meireles, Alexandre Moreira; Da Mata, Álvaro Farias Arruda; Ferreira, Frederico Henrique Do Carmo; Costa, Luiz Antônio Sodré; Martins, Felipe Terra; Martins, Dayse Carvalho Da Silva; Das Chagas, Rafael Pavão. MII-meso-tetrakis(2,3-dichlorophenyl)porphyrins as catalysts for CO₂ cycloaddition reaction under mild conditions: kinetic and theoretical investigation. Molecular Catalysis. Fator de Impacto(2022 JCR): 4,6000, v.551, p.113593, 2023.
3. Bezerra, Werberon De Almeida; Milani, Jorge Luiz Sônego; Franco, Chris Hebert De Jesus; Martins, Felipe Terra; De Fátima, Ângelo; Da Mata, Álvaro Farias Arruda; Das Chagas, Rafael Pavão. bis-benzimidazolium salts as bifunctional organocatalysts for the cycloaddition of CO₂ with epoxides. molecular catalysis. fator de impacto(2022 jcr): 4,6000, v.530, p.112632, 2022.
4. Ribeiro, Stephany L. S.; Silva, Cristiane G.; Prado, Gabriel E. T. O.; Da Mata, Álvaro F. A.; Milani, Jorge L. S.; Martins, Paulo R.; Das Chagas, Rafael P. nickel-cobalt hydroxide catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides. research on chemical intermediates. fator de impacto (2022 jcr): 3,3000, v.48, p.1907 - 1921, 2022.
5. Arruda Da Mata, Álvaro Farias; Glanzmann, Nicolas; Fazza Stroppa, Pedro Henrique; Terra Martins, Felipe; Das Chagas, Rafael Pavão; Da

Silva, Adilson David; Milani, Jorge Luiz Sônego. single-component, metal-free, solvent-free ho-functionalized 1,2,3-triazole-based ionic liquid catalysts for efficient co conversion. new journal of chemistry. fator de impacto (2022 jcr): 3,3000, v.46, p.12237 - 12243, 2022.

6. Milani, Jorge Luiz Sônego; Da Mata, Álvaro Farias Arruda; Oliveira, Igor Santos; Valdo, Ana Karoline Silva Mendanha; Martins, Felipe Terra; Rabelo, Renato; Cangussu, Danielle; Cano, Joan; Lloret, Francesc; Julve, Miguel; Das Chagas, Rafael Pavão. single-molecule magnet behaviour and catalytic properties of tetrahedral Co(II) complexes bearing chloride and 1,2-disubstituted benzimidazole as ligands. dalton transactions. fator de impacto (2022 jcr): 4,0000, v.51, p.12258 - 12270, 2022.

Capítulos de livros publicados

1. Prado, Gabriel E. T. O.; Da Mata, A. F. A.; Enes, K.; Couri, M. C.; Oliveira, M. A. L.; Milani, J. L. S.; Das Chagas, R. P. aplicação catalítica de organocatalisadores pirazólicos para a produção de carbonatos a partir da fixação química de CO_2 in: v encontro regional da sociedade brasileira de química sbq centro oeste, ed.01. : sbq, 2022, v.01, p. 79

Trabalhos publicados em anais de eventos

1. Prado, Gabriel E. T. O.; Mata, A. F. A.; Enes, K.; Couri, M. C.; Milani, J. L. S.; Das Chagas, R. P. aplicação catalítica de organocatalisadores pirazólicos para a produção de carbonatos a partir da fixação química de CO_2 in: v encontro regional centro oeste, 2022, Brasília. v encontro regional centro oeste. 2022,
2. Mata, A. F. A.; Milani, J. L. S.; Meireles, A. M.; Terra Martins, Felipe; Martins, D. C. S.; Das Chagas, R. P. MII meso tetrakis (2,3 dichlorophenyl)porphyrin as catalyst for CO_2 cycloaddition reaction in mild conditions: kinetic and mechanistic investigation in: 8th latin american symposium on coordination and organometallic chemistry, 2022, 8th latin american symposium on coordination and organometallic chemistry. 2022,

3. Mata, A. F. A.; Das Chagas, R. P.; Milani, J. L. S.; Silva, A. D.; Stropp, P. H. F.; Glanzmann, N. líquidos iônicos à base de triazol funcionalizados com oh como catalisadores eficientes de componente único, bifuncionais, sem metal e sem solvente para fixação de CO_2 in: 44° reunião anual virtual da sbq, 2021, 44° reunião anual virtual da sbq. 2021,
4. Mata, A. F. A.; Das Chagas, R. P.; Milani, J. L. S. síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO_2 e epóxidos catalisada por complexos metálicos com ligantes benzotiazóis in: 43° reunião anual virtual da sbq, 2020, 43° reunião anual virtual da sbq. 2020,
5. Mata, A. F. A.; Das Chagas, R. P.; Bezerra, W. A.; Fatima, A.; Santos, P. A. synthesis of cyclic carbonates catalyzed by benzothiazole metal complexes in: workshop, 2019, goiânia. workshop 2.0. 2019,
6. Mata, A. F. A.; Das Chagas, R. P.; Bezerra, W. A.; Santos, P. A.; Fatima, A. synthesis of cyclic carbonates catalyzed by benzothiazole metal complexes in: 42° reunião anual sbq, 2019, joinville. eixo mobilizadores em química. 2019.

9. Referências

1. Milani, J. L. S. *et al.* Mn III Porphyrins: Catalytic Coupling of Epoxides with CO₂ under Mild Conditions and Mechanistic Considerations. *ChemCatChem* **11**, 4393–4402 (2019).
2. Aresta, M. & Dibenedetto, A. The contribution of the utilization option to reducing the CO₂ atmospheric loading: research needed to overcome existing barriers for a full exploitation of the potential of the CO₂ use. *Catal. Today* **98**, 455–462 (2004).
3. Alper, E. & Yuksel Orhan, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum* vol. **3** 109–126 at <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003> (2017).
4. Darensbourg, D. J. Chemistry of Carbon Dioxide Relevant to Its Utilization: A Personal Perspective. *Inorg. Chem.* **49**, 10765–10780 (2010).
5. Vert, M. La fonte des glaces : et si l'effet de serre du CO₂ anthropique n'était pas la (seule) raison? *HAL open Sci.* (2020) doi:<https://hal.science/hal-02362816v3>.
6. Maron, V. *et al.* Cheminement conceptuel empiriquement fondé pour comprendre le rôle du CO₂ dans le réchauffement climatique. *HAL open Sci.* (2022) doi:<https://hal.science/hal-03881838v3>.
7. Smith, K. L., Chiodo, G., Previdi, M. & Polvani, L. M. No Surface Cooling over Antarctica from the Negative Greenhouse Effect Associated with Instantaneous Quadrupling of CO₂ Concentrations. *J. Clim.* **31**, 317–323 (2018).
8. Liu, Z., Zheng, G., Ye, Z. & Gao, P. CO₂ emissions from industrial sector in Fujian Province, China: A decomposition analysis. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **208**, 012039 (2018).
9. Maeda, C., Miyazaki, Y. & Ema, T. Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 1482 (2014).
10. Cokoja, M., Bruckmeier, C., Rieger, B., Herrmann, W. A. & Kühn, F. E. Transformation of Carbon Dioxide with Homogeneous Transition-Metal Catalysts: A Molecular Solution to a Global Challenge? *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 8510–8537 (2011).
11. Vaitla, J. *et al.* Enantioselective Incorporation of CO₂: Status and Potential. *ACS Catal.* **7**, 7231–7244 (2017).
12. Kamphuis, A. J., Picchioni, F. & Pescarmona, P. P. CO₂ -fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications. *Green Chem.* **21**, 406–448 (2019).

13. Shaikh, A. G. *Organic Carbonates*. (1996).
14. MacDowell, N. *et al.* An overview of CO₂ capture technologies. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1645 (2010).
15. Dibenedetto, A. & Angelini, A. Synthesis of Organic Carbonates. in *Advances in Inorganic Chemistry* vol. 66 25–81 (2014).
16. Phosgene CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK. *S&P Global Commodity Insights* <https://www.spglobal.com/commodity-insights/encyclopedias/phosgene-chemical-economics-handbook.html> (2021) doi:2024-04-03.
17. Shaikh, R. R., Pornpraprom, S. & D'Elia, V. Catalytic Strategies for the Cycloaddition of Pure, Diluted, and Waste CO₂ to Epoxides under Ambient Conditions. *ACS Catal.* **8**, 419–450 (2018).
18. Zhang, S. *et al.* Fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids. *Catal. Today* **115**, 61–69 (2006).
19. Duan, S., Jing, X., Li, D. & Jing, H. Catalytic asymmetric cycloaddition of CO₂ to epoxides via chiral bifunctional ionic liquids. *J. Mol. Catal. A Chem.* **411**, 34–39 (2016).
20. Chang, T., Jing, H., Jin, L. & Qiu, W. Quaternary onium tribromide catalyzed cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. *J. Mol. Catal. A Chem.* **264**, 241–247 (2007).
21. Huang, J. & Shi, M. Chemical Fixation of Carbon Dioxide by NaI/PPh₃/PhOH compounds has been a challenge for synthetic chemists During our investigations on the reaction of propylene. 6705–6709 (2003).
22. Yano, T., Matsui, H., Koike, T., Ishiguro, H. & Fujihara, H. Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry. **2**, 1129–1130 (1997).
23. Chang, T., Jin, L. & Jing, H. Bifunctional chiral catalyst for the synthesis of chiral cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. *ChemCatChem* **1**, 379–383 (2009).
24. Jiang, X., Gou, F., Chen, F. & Jing, H. Cycloaddition of epoxides and CO₂ catalyzed by bisimidazole-functionalized porphyrin cobalt(III) complexes. *Green Chem.* **18**, 3567–3576 (2016).
25. Song, Q. W., Zhou, Z. H. & He, L. N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. *Green Chem.* **19**, 3707–3728 (2017).
26. Büttner, H., Longwitz, L., Steinbauer, J., Wulf, C. & Werner, T. Recent Developments in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Top. Curr. Chem.* **375**, (2017).
27. Leal, J. P. S. C. *et al.* Metal–Cocatalyst Interaction Governs the Catalytic Activity of M II -Porphyrazines for Chemical Fixation of CO₂. *Inorg. Chem.* **60**, 12263–12273 (2021).

28. Monfared, A., Mohammadi, R., Hosseinian, A., Sarhandi, S. & Kheirollahi Nezhad, P. D. Cycloaddition of atmospheric CO₂ to epoxides under solvent-free conditions: a straightforward route to carbonates by green chemistry metrics. *RSC Adv.* **9**, 3884–3899 (2019).
29. Lang, X.-D., Yu, Y.-C. & He, L.-N. Zn-salen complexes with multiple hydrogen bonding donor and protic ammonium bromide: Bifunctional catalysts for CO₂ fixation with epoxides at atmospheric pressure. *J. Mol. Catal. A Chem.* **420**, 208–215 (2016).
30. McGuinness, D. S. Olefin oligomerization via metallacycles: Dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond. *Chem. Rev.* **111**, 2321–2341 (2011).
31. Aresta, M., Dibenedetto, A. & Angelini, A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. technological use of CO₂. *Chem. Rev.* **114**, 1709–1742 (2014).
32. Martins, D. C. da S. *et al.* Selective oxidation of lupeol by iodobenzene catalyzed by manganese porphyrins. *Catal. Commun.* **86**, 104–107 (2016).
33. da Silva, V. S. *et al.* Effect of imidazole on biomimetic cyclohexane oxidation by first-, second-, and third-generation manganese porphyrins using PhIO and PhI(OAc)₂ as oxidants. *Appl. Catal. A Gen.* **491**, 17–27 (2015).
34. Maeda, C., Shimonishi, J., Miyazaki, R., Hasegawa, J. Y. & Ema, T. Highly Active and Robust Metalloporphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from a Broad Range of Epoxides and Carbon Dioxide. *Chem. - A Eur. J.* **22**, 6556–6563 (2016).
35. Crichton, R. *Biological Inorganic Chemistry: A New Introduction To Molecular Structure and Function.* (Amsterdam., 2012).
36. Wijesekera T. P., D. D. Synthetic Aspect of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry. *Met. Catal. Oxidations* 193–239 (1994).
37. Meunier, B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem. Rev.* **92**, 1411–1456 (1992).
38. R. A. Sheldon, M. D. *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations.* (New York, 1994).
39. MANSUY, D.; BATTIONI, P. i. *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations.* (New York, 1994).
40. Bai, D., Wang, Q., Song, Y., Li, B. & Jing, H. Synthesis of cyclic carbonate from epoxide and CO₂ catalyzed by magnetic nanoparticle-supported porphyrin. *Catal. Commun.* **12**, 684–688 (2011).
41. Modak, A., Nandi, M., Mondal, J. & Bhaumik, A. Porphyrin based porous organic polymers: novel synthetic strategy and exceptionally high CO₂

- adsorption capacity. *Chem. Commun.* **48**, 248–250 (2012).
42. Ema, T., Miyazaki, Y., Shimonishi, J., Maeda, C. & Hasegawa, J. Bifunctional Porphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂: Structural Optimization and Mechanistic Study. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15270–15279 (2014).
 43. Jiang, X., Gou, F., Chen, F. & Jing, H. Cycloaddition of epoxides and CO₂ catalyzed by bisimidazole-functionalized porphyrin cobalt(III) complexes. *Green Chem.* **18**, 3567–3576 (2016).
 44. Takeda, N. S. I. Activation of Carbon Dioxide by Tetraphenylporphinato-aluminium Methoxide. Reaction with Epoxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 3564–3567 (1978).
 45. Maeda, C., Taniguchi, T., Ogawa, K. & Ema, T. Bifunctional Catalysts Based on m -Phenylene-Bridged Porphyrin Dimer and Trimer Platforms: Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 134–138 (2015).
 46. Zalomaeva, O. V. *et al.* Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO₂ over metal–organic framework Cr-MIL-101. *J. Catal.* **298**, 179–185 (2013).
 47. Maeda, C., Sasaki, S. & Ema, T. Electronic Tuning of Zinc Porphyrin Catalysts for the Conversion of Epoxides and Carbon Dioxide into Cyclic Carbonates. *ChemCatChem* **9**, 946–949 (2017).
 48. Maeda, C., Sasaki, S. & Ema, T. Electronic Tuning of Zinc Porphyrin Catalysts for the Conversion of Epoxides and Carbon Dioxide into Cyclic Carbonates. *ChemCatChem* **9**, 946–949 (2017).
 49. Bai, D., Duan, S., Hai, L. & Jing, H. Carbon Dioxide Fixation by Cycloaddition with Epoxides, Catalyzed by Biomimetic Metalloporphyrins. *ChemCatChem* **4**, 1752–1758 (2012).
 50. Qin, Y., Guo, H., Sheng, X., Wang, X. & Wang, F. An aluminum porphyrin complex with high activity and selectivity for cyclic carbonate synthesis. *Green Chem.* **17**, 2853–2858 (2015).
 51. Milani, J. L. S. *et al.* Mn III Porphyrins: Catalytic Coupling of Epoxides with CO₂ under Mild Conditions and Mechanistic Considerations. *ChemCatChem* **11**, 4393–4402 (2019).
 52. Milani, J. L. S. *et al.* MII-meso-tetrakis(2,3-dichlorophenyl)porphyrins as catalysts for CO₂ cycloaddition reaction under mild conditions: kinetic and theoretical investigation. *Mol. Catal.* **551**, 113593 (2023).
 53. Cabral, B. N. *et al.* Mn(III)-porphyrin catalysts for the cycloaddition of CO₂ with epoxides at atmospheric pressure: effects of Lewis acidity and ligand structure. *New J. Chem.* **45**, 1934–1943 (2021).
 54. Gou, F. *et al.* Bisimidazole-functionalized manganese porphyrin promoted cycloaddition of epoxides and CO₂ under atmospheric

- pressure. *J. Mol. Struct.* **1281**, 135116 (2023).
55. Wang, D. *et al.* A series of bifunctional metalloporphyrins as efficient catalysts for cycloaddition of CO₂ with epoxides. *Appl. Organomet. Chem.* **37**, 1689–1699 (2023).
 56. Ma, Z. *et al.* A high-performance photocatalyst of ZnTCPP sensitized porous graphitic carbon nitride for antibiotic degradation under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **484**, 489–500 (2019).
 57. Adler, A. D., Longo, F. R., Kampas, F. & Kim, J. On the preparation of metalloporphyrins. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 2443–2445 (1970).
 58. Berg, A., Rachamim, M., Galili, T. & Levanon, H. Effect of peripheral substitution on electron and energy transfer in electrostatically bound zinc-magnesium porphyrin dimers. *J. Phys. Chem.* **100**, 8791–8795 (1996).
 59. Borah, K. D. & Bhuyan, J. Methoxy-isoporphyrins of water-soluble porphyrins: synthesis, characterization and electrochemical properties. *J. Coord. Chem.* **72**, 2251–2260 (2019).
 60. Adler, A. D., Longo, F. R., Kampas, F. & Kim, J. On the preparation of metalloporphyrins. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 2443–2445 (1970).
 61. NASCIMENTO, E. Manganês-porfirinas derivadas da meso -tetraquis(4-carboxifenil)- porfirina em sistemas biomiméticos. Efeito do grau de bromação nas propriedades química, eletroquímica e catalítica. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2004).
 62. Rebouças, J. S., Spasojević, I. & Batinić-Haberle, I. Pure manganese(III) 5,10,15,20-tetrakis(4-benzoic acid)porphyrin (MnTBAP) is not a superoxide dismutase mimic in aqueous systems: a case of structure–activity relationship as a watchdog mechanism in experimental therapeutics and biology. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **13**, 289–302 (2008).
 63. Wu, X. & North, M. A Bimetallic Aluminium(Salphen) Complex for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide. *ChemSusChem* **10**, 74–78 (2017).
 64. Bhyrappa, P., Krishnan, V. & Nethaji, M. Solvation and axial ligation properties of (2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinc(II). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1901 (1993) doi:10.1039/dt9930001901.
 65. Chatterjee, C. & Chisholm, M. H. Influence of the Metal (Al, Cr, and Co) and the Substituents of the Porphyrin in Controlling the Reactions Involved in the Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide by Porphyrin Metal(III) Complexes. 2. Chromium Chemistry. (2012).
 66. Fodor, M. A., Szabó, P., Lendvay, G. & Horváth, O. Characterization of the UV-Visible absorption spectra of manganese(III) porphyrins with time-dependent density functional theory calculations. *Zeitschrift für*

- Phys. Chemie* **236**, 27–51 (2022).
67. Nandi, G. & Goldberg, I. Fixation of CO₂ in bi-layered coordination networks of zinc tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin with multi-component [Pr₂Na₃(NO₃)(H₂O)₃] connectors. *Chem. Commun.* **50**, 13612–13615 (2014).
 68. Yuan, Y. *et al.* Enhanced visible-light-induced hydrogen evolution from water in a noble-metal-free system catalyzed by ZnTCPP-MoS₂/TiO₂ assembly. *Chem. Eng. J.* **275**, 8–16 (2015).
 69. Chen, W. T., Yi, X. G., Luo, Z. G., Fu, H. R. & Liu, J. Synthesis, crystal structure, and photoluminescence of a zinc metalloporphyrin. *Russ. J. Phys. Chem. A* **88**, 1228–1231 (2014).
 70. Ion, R.-M. Revisiting Tetra-p-Sulphonated Porphyrin as Antimicrobial Photodynamic Therapy Agent. *Coatings* **11**, 393 (2021).
 71. Ding, K. *et al.* Association behavior and fluorescence quenching between cationic zinc porphyrin pendant groups on water-soluble polymers and anionic iron porphyrin guests. *Colloid Polym. Sci.* **298**, 91–102 (2020).
 72. Kumar, S., de A. e Silva, J., Wani, M. Y., Gil, J. M. & Sobral, A. J. F. N. Carbon dioxide capture and conversion by an environmentally friendly chitosan based meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl) porphyrin. *Carbohydr. Polym.* **175**, 575–583 (2017).
 73. Sheinin, V. B., Shabunin, S. A., Bobritskaya, E. V., Ageeva, T. A. & Koifman, O. I. Protonation Equilibriums of Porphin, 5,10,15,20-Tetraphenylporphin, 5,10,15,20-Tetrakis(4'-sulfonatophenyl)-porphin in Methanol. *Macroheterocycles* **5**, 252–259 (2012).
 74. Milani, J. L. S. *et al.* Zinc complexes with 1,2-disubstituted benzimidazole ligands: Experimental and theoretical studies in the catalytic cycloaddition of CO₂ with epoxides. *Polyhedron* **173**, 114134 (2019).
 75. Tyagi, P., Singh, D., Malik, N., Kumar, S. & Singh Malik, R. Metal catalyst for CO₂ capture and conversion into cyclic carbonate: Progress and challenges. *Mater. Today* **65**, 133–165 (2023).
 76. Darensbourg, D. J., Yarbrough, J. C., Ortiz, C. & Fang, C. C. Comparative kinetic studies of the copolymerization of cyclohexene oxide and propylene oxide with carbon dioxide in the presence of chromium salen derivatives. In situ FTIR measurements of copolymer vs cyclic carbonate production. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7586–7591 (2003).
 77. Intrieri, D., Damiano, C., Sonzini, P. & Gallo, E. Porphyrin-based homogeneous catalysts for the CO₂ cycloaddition to epoxides and aziridines. *Porphy. Sci. By Women (In 3 Vol.* 1107–1130 (2020) doi:10.1142/S1088424619300015.
 78. Arruda da Mata, Á. F. *et al.* Single-component, metal-free, solvent-free

- HO-functionalized 1,2,3-triazole-based ionic liquid catalysts for efficient CO₂ conversion. *New J. Chem.* **46**, 12237–12243 (2022).
79. Donald L. Paiva; Gary M. Lampman; George S. Kriz; James R.;Vyvyan. *Introdução à Espectroscopia. CENGAGE Learning* (2010).
 80. Ribeiro, S. L. S. *et al.* Nickel–cobalt hydroxide catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides. *Res. Chem. Intermed.* **48**, 1907–1921 (2022).
 81. Yan, T., Liu, H., Zeng, Z. X. & Pan, W. G. Recent progress of catalysts for synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *J. CO₂ Util.* **68**, 102355 (2023).
 82. Suleman, S. *et al.* Co-catalyst and solvent free nitrogen rich triazole based organocatalysts for cycloaddition of CO₂ into epoxide. *Mol. Catal.* **493**, 111071 (2020).
 83. Hansch, C., Leo, A. & Taft, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.* **91**, 165–195 (1991).
 84. Büttner, H. *et al.* Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide by Using Bifunctional One-Component Phosphorus-Based Organocatalysts. *ChemSusChem* **8**, 2655–2669 (2015).
 85. Ghosh, A. *et al.* Cycloaddition of CO₂ to Epoxides Using a Highly Active Co(III) Complex of Tetraamidomacrocyclic Ligand. *Catal. Letters* **137**, 1–7 (2010).
 86. Li, P. & Cao, Z. Catalytic Preparation of Cyclic Carbonates from CO₂ and Epoxides by Metal–Porphyrin and –Corrole Complexes: Insight into Effects of Cocatalyst and meso -Substitution. *Organometallics* **37**, 406–414 (2018).
 87. Damiano, C., Sonzini, P., Intrieri, D. & Gallo, E. Synthesis of cyclic carbonates by ruthenium(VI) bis -imido porphyrin/TBACl-catalyzed reaction of epoxide with CO₂. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **24**, 809–816 (2020).
 88. Li, Z. *et al.* Cycloaddition Reactions of Epoxides and CO₂ by the Novel Imidazolium-Functionalized Metalloporphyrins: Optimization and Analysis using Response Surface Methodology. *ChemCatChem* **12**, 4839–4844 (2020).
 89. Jin, L. *et al.* Metal porphyrin/phenyltrimethylammonium tribromide: High efficient catalysts for coupling reaction of CO₂ and epoxides. *J. Mol. Catal. A Chem.* **261**, 262–266 (2007).
 90. North, M., Pasquale, R. & Young, C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chem.* **12**, 1514 (2010).
 91. Li, Z. *et al.* Cycloaddition Reactions of Epoxides and CO₂ by the Novel Imidazolium-Functionalized Metalloporphyrins: Optimization and

- Analysis using Response Surface Methodology. *ChemCatChem* **12**, 4839–4844 (2020).
92. Milani, J. L. S. *et al.* Highly active Mn(III) meso-tetrakis(2,3-dichlorophenyl)porphyrin catalysts for the cycloaddition of CO₂ with epoxides. *J. CO₂ Util.* **30**, 100–106 (2019).
 93. Ribeiro, S. L. S. *et al.* Nickel–cobalt hydroxide catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides. *Res. Chem. Intermed.* **48**, 1907–1921 (2022).
 94. Paddock, R. L., Hiyama, Y., McKay, J. M. & Nguyen, S. T. Co(III) porphyrin/DMAP: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *Tetrahedron Lett.* **45**, 2023–2026 (2004).
 95. Milani, J. L. S. *et al.* Mn(III) Porphyrins: Catalytic Coupling of Epoxides with CO₂ under Mild Conditions and Mechanistic Considerations. *ChemCatChem* **11**, 4393–4402 (2019).
 96. Milani, J. L. S. *et al.* Highly active Mn(III) meso-tetrakis(2,3-dichlorophenyl)porphyrin catalysts for the cycloaddition of CO₂ with epoxides. *J. CO₂ Util.* **30**, 100–106 (2019).
 97. Jiang, X., Gou, F. & Qi, C. C_{2v}-symmetric metalloporphyrin promoted cycloaddition of epoxides with CO₂ under atmospheric pressure. *J. CO₂ Util.* **29**, 134–139 (2019).
 98. Ping, R. *et al.* Formulation of porous hetero-frameworks via incorporating poly(ionic liquid)s with porphyrin derivative-functionalized organosilicas for boosting in-situ CO₂ capture and conversion. *Chem. Eng. J.* **477**, 147243 (2023).
 99. Ge, Y., Cheng, G., Xu, N., Wang, W. & Ke, H. Zinc 2-N-methyl N-confused porphyrin: an efficient catalyst for the conversion of CO₂ into cyclic carbonates. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 4255–4261 (2019).
 100. Maeda, C., Mitsuzane, M. & Ema, T. Chiral Bifunctional Metalloporphyrin Catalysts for Kinetic Resolution of Epoxides with Carbon Dioxide. *Org. Lett.* **21**, 1853–1856 (2019).
 101. Rehman, A. *et al.* Kinetic study for styrene carbonate synthesis via CO₂ cycloaddition to styrene oxide using silica-supported pyrrolidinopyridinium iodide catalyst. *J. CO₂ Util.* **43**, 101379 (2021).
 102. Kim, Y. J. & Varma, R. S. Tetrahaloindate(III)-Based Ionic Liquids in the Coupling Reaction of Carbon Dioxide and Epoxides To Generate Cyclic Carbonates: H-Bonding and Mechanistic Studies. *J. Org. Chem.* **70**, 7882–7891 (2005).
 103. Della Monica, F. & Kleij, A. W. Mechanistic guidelines in nonreductive conversion of CO₂: the case of cyclic carbonates. *Catal. Sci. Technol.* **10**, 3483–3501 (2020).

104. Meng, X. *et al.* Efficient transformation of CO₂ to cyclic carbonates using bifunctional protic ionic liquids under mild conditions. *Green Chem.* **21**, 3456–3463 (2019).
105. Alassmy, Y. A. & Pescarmona, P. P. The Role of Water Revisited and Enhanced: A Sustainable Catalytic System for the Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates under Mild Conditions. 1–9 (2019) doi:10.1002/cssc.201901124.
106. Decortes, A., Martínez Belmonte, M., Benet-Buchholz, J. & Kleij, A. W. Efficient carbonate synthesis under mild conditions through cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes using a Zn(salphen) catalyst. *Chem. Commun.* **46**, 4580 (2010).